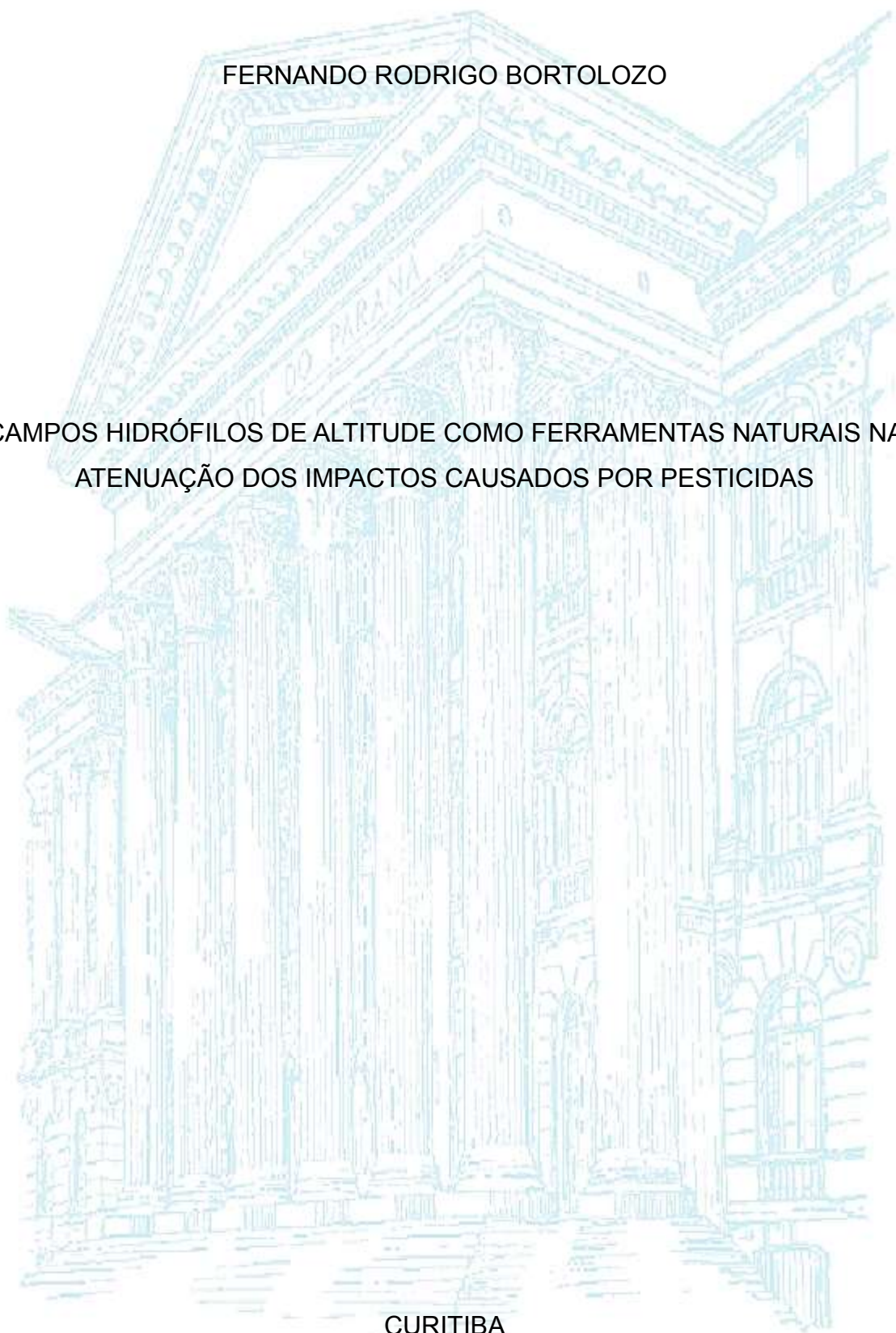


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO RODRIGO BORTOLOZO

CAMPOS HIDRÓFILOS DE ALTITUDE COMO FERRAMENTAS NATURAIS NA
ATENUAÇÃO DOS IMPACTOS CAUSADOS POR PESTICIDAS

CURITIBA
2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO RODRIGO BORTOLOZO

CAMPOS HIDRÓFILOS DE ALTITUDE COMO FERRAMENTAS NATURAIS NA
ATENUAÇÃO DOS IMPACTOS CAUSADOS POR PESTICIDAS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de doutor em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Sandro José Froehner, PhD.

Co-orientadora: Pesquisadora Lucília Maria Vargas Parron, Dr^a.

CURITIBA
2015

Bortolozo, Fernando Rodrigo
Campos hidrófilos de altitude como ferramentas naturais na
atenuação dos impactos causados por pesticidas / Fernando Rodrigo
Bortolozo. – Curitiba, 2015.
143 f. : il.; graf., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos
Hídricos e Ambiental.

Orientador: Sandro José Froehner

Co-orientadora: Lucília Maria Vargas Parron

1. Água – Teor de pesticidas. 2. Solos - Contaminação. 3. Águas
subterrâneas - Escoamento. I. Froehner, Sandro José Borba. II. Par-
ron, Lucília Maria Vargas. III. Título.

CDD 628.16842

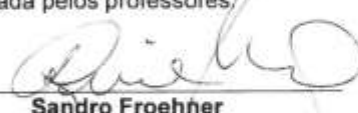


TERMO DE APROVAÇÃO
FERNANDO RODRIGO BORTOLOZO

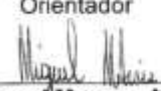
**“Campos Hidrófilos de Altitude como ferramentas
naturais na atenuação dos impactos causados por
pesticidas”**


Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:


PRESIDENTE:

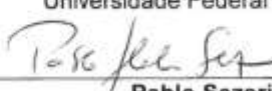

Sandro Froehner
Universidade Federal do Paraná
Orientador

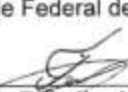
MEMBROS:


Miguel Mansur Aisse
Universidade Federal do Paraná


Ernani Francisco da Rosa Filho
Universidade Federal do Paraná


Irani dos Santos
Universidade Federal do Paraná


Pablo Sezerino
Universidade Federal de Santa Catarina


Terêncio Rebello de Aguiar Junior
Universidade de Algarve - Portugal

Curitiba, 21 de maio de 2015.

A MINHA FAMÍLIA,
Dedico.

“Fé é dar o primeiro passo, mesmo quando
você não vê toda a escada.”
Martin Luther King, Jr (1929-1968)

AGRADECIMENTOS

Primeiro, à Deus por nos dar a oportunidade de viver em um planeta incrível, aprendendo a ser uma pessoa melhor a cada dia que passa com as experiências que ele nos proporciona.

Aos meus pais, Hildemar e Dolores, que são o motivo da minha existência. A minha única e querida irmã Aline, pelas palavras de tranquilidade. E, também, a todos meus familiares pelo carinho e apoio incondicional.

A minha eterna namorada Ananda, pelos momentos de carinho, apoio e paciência durante nossa caminhada.

Ao Prof. PhD. Sandro Froehner, por dividir seu conhecimento comigo e estar sempre acessível e disposto a ajudar.

A Pesquisadora Dr. Lucília Maria Vargas Parron, por todo o apoio logístico, companheirismo.

Aos ilustres membros da banca examinadora, Professores Miguel Mansur Aisse, Irani dos Santos, Ernani Francisco da Rosa e Filho, Terencio Rebello Aguiar Junior e Pablo Heleno Sezerino pelas valiosas contribuições e trocas de conhecimento.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, que em muito auxiliou na elaboração desse trabalho, em especial ao Marcos Rachwal e Leticia Penno Souza Dereti.

Ao Especialista em análises cromatográficas Dr. Fabricio Augusto Hansen, pelo apoio importantíssimo desde a primeira hora e pelas contribuições valiosas durante a execução do trabalho laboratorial.

Aos funcionários da Embrapa Mercado e Produtos de Ponta Grossa, em especial, ao José Luciano Bail, pela atenção, colaboração e apoio logístico, que em muito facilitaram a execução desse trabalho.

Ao amigo e excelente profissional do Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas- LPH, o Químico, Alex Gregório, pelo apoio essencial durante esse trabalho.

A todos os demais que, de alguma forma, colaboraram para a execução desse trabalho.

Meus mais sinceros e profundos agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LSITA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO GERAL	4
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
1.3. JUSTIFICATIVA	4
2. REVISÃO DE LITERATURA	6
2.1. Conceito, Uso e Toxicologia de Pesticidas	6
2.2. Abordagem sobre pesticidas no Brasil.....	7
2.3. Legislação aplicada à contaminação por pesticidas	9
2.4. Propriedades físico-químicas dos pesticidas e interações com o ambiente ...	10
2.5. Adsorção como mecanismo de atenuação do impacto de pesticidas	14
2.6. Pesticidas utilizados na área de estudo	15
2.6.1. Fluazifop-p-butil	15
2.6.2. Lactofen	16
2.6.3. Lambdacialotrina.....	17
2.6.4. Clorpirifós.....	19
2.6.5. Atrazina	21
2.7. Campo hidrófilo de altitude	22
3. MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1. Area de estudo.....	28
3.2. Levantamento dos pesticidas	30
3.3. Etapas estabelecidas para a realização da pesquisa e análises laboratoriais	31
3.4. Identificação do local de instalação dos pontos de coleta	34
3.4. Poços de monitoramento e amostragem da água	35
3.5. Amostragem de solo	36
3.6. Caracterização físico-química das amostras de solo.....	37
3.7. Dados de precipitação, nível do freático e ORP.....	38

SUMÁRIO - continuação

3.8. Análises de nutrientes nas amostras de água.	39
3.9. Avaliação da persistência dos pesticidas com aplicação em parcelas “in situ”	40
3.10. Procedimento para extração dos pesticidas em amostras de água.....	41
3.11. Procedimento para extração de pesticida em amostras de solo	42
3.12. Cromatografia em fase gasosa - espectrometria de massa (GC-MS)	44
3.13. Avaliação da sorção de pesticidas com uso de biossorvente realizada em Portugal e na Espanha.	45
3.14. Caracterização do biossorvente.....	46
3.15. Testes de adsorção	48
3.16. Análises FTIR	49
3.17. Análise Estatística	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. Características físico-química do solo	52
4.2. Relação entre o nível freático e as variáveis meteorológicas	54
4.3. Potencial Redox.....	55
4.4. pH em amostras de água.....	57
4.5. Nitrogênio de Nitrato em amostras de água	58
4.6. Fósforo em amostras de água	60
4.7. Monitoramento de pesticidas no CHA.....	62
4.8. Resultados da aplicação em parcelas	71
4.9. Sorção de pesticidas com biossorvente.....	84
4.10. Espectros FTIR.....	88
5. CORRELAÇÕES ESTATÍSTICAS.....	90
6. CONCLUSÕES	93
7. REFERÊNCIAS	95

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. CONSUMO DE PESTICIDAS EM KG PARA CADA MUNICÍPIO DO ESTADO DO PARANÁ.	1
FIGURA 2. INTOXICAÇÕES DIRETAS E INDIRETAS CAUSADOS POR PESTICIDAS NO BRASIL	2
FIGURA 3. ESTIMATIVAS DO USO DE PESTICIDAS A NÍVEL NACIONAL (A) E EM CADA ESTADO (B) NO BRASIL.	8
FIGURA 4. COMPORTAMENTO DO PESTICIDA NO SOLO APÓS SUA APLICAÇÃO. FONTE: BORTOLOZO (2014).	13
FIGURA 5. DINÂMICA DE NITROGÊNIO EM SOLOS INUNDADOS.	26
FIGURA 6. LOCALIZAÇÃO DO CAMPO HIDRÓFILO DE ALTITUDE, PONTA GROSSA-PR.....	28
FIGURA 7. MAPA GEOLÓGICO DO MUNICÍPIO DE PONTA GROSSA. FONTE: PEREIRA (2002)	29
FIGURA 8. MAPA HIPSOMÉTRICO DO CAMPO HIDRÓFILO DE ALTITUDE, EMBRAPA, PONTA GROSSA-PR. O TRANSECTOS SÃO REPRESENTADOS POR T1, T2 E T3.	30
FIGURA 9. USO E OCUPAÇÃO AGRÍCOLA NO ENTORNO DO CAMPO HIDRÓFILO DE ALTITUDE. EM (A) DEMONSTRA A APLICAÇÃO TRATORIZADA DE PESTICIDAS; (B) DEMONSTRA PROCESSO DE EROÇÃO E TRANSPORTE DE AGROQUÍMICOS VIA ESCOAMENTO SUPERFICIAL; E (C) DEMONSTRA A APLICAÇÃO DE PESTICIDAS. FONTE BORTOLOZO, (2013).	31
FIGURA 10. FLUXOGRAMA DAS ETAPAS ESTABELECIDAS PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA	32
FIGURA 11. FLUXOGRAMA DAS ANÁLISES LABORATORIAIS PARA PARTE EXPERIMENTAL RELATIVA AOS CAMPOS HIDRÓFILOS DE ALTITUDE	33
FIGURA 12. ESQUEMA DE DISTRIBUIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA NO TRANSECTO.	34
FIGURA 13. CONSTRUÇÃO OU MONTAGEM DE POÇOS HÍDRICOS PARA AMOSTRAGEM DE ÁGUA. AS LETRAS “A” E “B” ILUSTRAM A CONSTRUÇÃO DOS POÇOS HÍDRICOS, ENQUANTO “C” ILUSTRA O USO DA BOMBA A VÁCUO MANUAL E “D” A LAVAGEM E CONDICIONAMENTO DE FRASCO “IN SITU”.	36
FIGURA 14. AS IMAGENS ILUSTRAM A COLETA E FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS. EM “A” TEM SE OS TUBOS DE PVC VAZIOS, “B” OS MESMOS TUBOS PREENCHIDOS COM SOLO; “C” E “D” A DIVISÃO DE ACORDO COM A PROFUNDIDADE DE INTERESSE	37

LISTA DE FIGURAS - continuação

FIGURA 15. DETERMINAÇÃO DO NÍVEL DO FREÁTICO COM RÉGUA GRADUADA (CM)	39
FIGURA 16. PARCELA EXPERIMENTAL PARA TESTE DE CAMPO	40
FIGURA 17. PROCEDIMENTOS DE PREPARO E EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA	42
FIGURA 18. PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE PESTICIDAS DAS AMOSTRAS DE SOLO	43
FIGURA 19. CROMATOGRAMA (A) ATRAZINA, (B) CLORPIRIFÓS, (C) FLUAZIFOP-P-BUTIL, (D) LAMBDAHALOTRINA E (E) LACTOFEN.....	44
FIGURA 20. ALGUMAS ETAPAS NO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO RESÍDUO. A) SEPARAÇÃO DA CASCA DA MADEIRA PARA MOAGEM; B) FRACIONAMENTO GRANULOMÉTRICO COM PENEIRAS; C) PESAGEM DA AMOSTRA; D) EXTRAÇÃO COM SOXHLET; E) CONCENTRAÇÃO DOS EXTRATOS; E F) QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTO POR CROMATOGRAFIA GASOSA.	48
FIGURA 21. A FIGURA DESCREVE EM “A” A PESAGEM DO MATERIAL; EM “B” E “C” O MATERIAL NA QUANTIDADE EXATA DENTRO DOS TUBOS DE ENSAIO; “D” A SOLUBILIZAÇÃO DO PESTICIDA EM RECIPIENTE APROPRIADO; “E” O ENSAIO PREPARADO PARA AGITAÇÃO; “F” O PROCESSO DE AGITAÇÃO; “G” ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E EM “H” OS RESÍDUOS UTILIZADOS NAS ANÁLISES FTIR.	50
FIGURA 22. TEMPERATURAS MÁXIMA (●), MÉDIA (-), MÍNIMA (▲), TOTAIS ACUMULADOS DE CHUVA A CADA DEZ DIAS PARA CADA MÊS DE COLETA E ETAPAS DO CICLO PRODUTIVO DURANTE O PERÍODO DE REALIZAÇÃO DAS COLETAS. OS NÚMEROS 1, 2 E 3 REPRESENTAM O INTERVALO ACUMULADO EM PENTADAS (A CADA 10 DIAS),	54
FIGURA 23. NÍVEL DO FREÁTICO PARA OS PONTOS DE COLETA (1: MARÇO/2013; 2: ABRIL/2013; 3: MAIO/2013; 4: JUNHO/2013).....	55
FIGURA 24. VARIAÇÃO DO POTENCIAL REDOX (EH) EM DIFERENTES PROFUNDIDADES PARA T1, T2 E T3. AS CLASSES DE OXI-REDUÇÃO SÃO REPRESENTADAS POR: A) FRACAMENTE REDUZIDO, B) MODERADAMENTE REDUZIDO, E C) FORTEMENTE REDUZIDO DE ACORDO COM TIAN-YEN (1985)	56
FIGURA 25. VARIAÇÃO DO PH EM PROFUNDIDADE (0 A 30 CM; 30 A 60 CM E 60 A 90 CM) PARA OS TRANSECTOS T1, T2 E T3 DURANTE OS MESES DE MARÇO, ABRIL, MAIO E JUNHO DE 2015.	57

LISTA DE FIGURAS - continuação

FIGURA 26. CONCENTRAÇÃO DO N-NO_3^- EM PROFUNDIDADE DE 0-30, 30-60, 60-90 CM PARA OS TRANSECTOS T1, T2 E T3.	59
FIGURA 27. CONCENTRAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL (TP) EM PROFUNDIDADE DE 0 A 30 CM, 30 A 60 CM, 60 A 90 CM PARA OS TRANSECTOS T1, T2 E T3.....	61
FIGURA 28. CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS ATRAZINA (1), CLORPIRIFÓS (2), FLUAZIFOP-P-BUTILO (3), LAMBDA-CIALOTRINA, (4) LACTOFEN (5), EM AMOSTRAS DE SOLO NA PROFUNDIDADE DE 0 A 30 CM PARA TRANSECTOS T1, T2 E T3 PARA O ANO DE 2013.	63
FIGURA 29. TENDÊNCIA DE OCORRÊNCIA MENSAL DO CONJUNTO DE PESTICIDAS (ATRAZINA, CLORPIRIFÓS, FLUAZIFOP-P-BUTIL, LAMBDA-CIALOTRINA E LACTOFEN) COM CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA, INCLUÍDO TODAS MOLÉCULAS (DETECTADAS E NÃO DETECTADAS) NO SOLO PARA O PERÍODO MONITORADO.	66
FIGURA 30. VALOR ACUMULADO PARA CONJUNTO DE PESTICIDAS QUANTIFICADOS MENSALMENTE EM AMOSTRAS DE SOLO PARA TODOS OS TRANSECTOS NO ANO DE 2013.	66
FIGURA 31. CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS ATRAZINA (1), CLORPIRIFÓS (2), FLUAZIFOP-P-BUTILO (3), LAMBDA-CIALOTRINA, (4) LACTOFEN (5), EM AMOSTRAS DE ÁGUA NA PROFUNDIDADE DE 0-30 CM PARA TRANSECTOS T1, T2 E T3 PARA O ANO DE 2013.	67
FIGURA 32. TENDÊNCIA DE OCORRÊNCIA MENSAL DO CONJUNTO DE PESTICIDAS (ATRAZINA, CLORPIRIFÓS, FLUAZIFOP-P-BUTIL, LAMBDA-CIALOTRINA E LACTOFEN) COM CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA, INCLUÍDO TODAS MOLÉCULAS (DETECTADAS E NÃO DETECTADAS) NA ÁGUA PARA O PERÍODO MONITORADO	70
FIGURA 33. VALOR ACUMULADO PARA CONJUNTO DE PESTICIDAS QUANTIFICADOS MENSALMENTE EM AMOSTRAS DE ÁGUA PARA TODOS OS TRANSECTOS NO ANO DE 2013.	71
FIGURA 34. CONCENTRAÇÃO DE NITRATO (N-NO_3^-) E FÓSFORO TOTAL (TP) DURANTE O ENSAIO DE CAMPO.....	72
FIGURA 35. CONCENTRAÇÃO DE ATRAZINA EM ÁGUA (A) E SOLO (B) EM DIFERENTES PROFUNDIDADES (—♦—: 0 A 30 CM), (—■—: 30 A 60 CM) E (—▲—: 60 A 90 CM).	73
FIGURA 36. ATRAZINA E ESTRUTURAS DOS METABOLITOS AMBIENTAIS	75
FIGURA 37. SORÇÃO DE ATRAZINA POR SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.	76

LISTA DE FIGURAS - continuação

FIGURA 38. CONCENTRAÇÃO DE CLORPIRIFÓS EM ÁGUA (A) E SOLO (B) EM DIFERENTES PROFUNDIDADES (→: 0 A 30 CM), (→: 30 A 60 CM).....	77
FIGURA 39. O CAMINHO PROPOSTO PARA O CLORPIRIFÓS DEGRADAÇÃO POR FUNGO. (CHEN <i>ET AL.</i> , 2012)	78
FIGURA 40. CONCENTRAÇÃO DE FLUAZIFOP-P-BUTYL EM ÁGUA (A) E SOLO (B) EM DIFERENTES PROFUNDIDADES (→: 0 A 30 CM), (→: 30 A 60 CM).	79
FIGURA 41. FLUAZIFOP-P-BUTYL E SEU METABÓLITO RESULTANTE DA BIODEGRADAÇÃO E HIDRÓLISE.	80
FIGURA 42. CONCENTRAÇÃO DE LAMBDAALOTRINA EM ÁGUA (A) E SOLO (B) EM DIFERENTES PROFUNDIDADES (→: 0 A 30 CM), (→: 30 A 60 CM).	82
FIGURA 43. CONCENTRAÇÃO DE LACTOFEN EM ÁGUA (A) E SOLO (B) EM DIFERENTES PROFUNDIDADES (→: 0 A 30 CM), (→: 30 A 60 CM).....	84
FIGURA 44. PH E SORÇÃO DE ATRAZINA EM <i>CURATELLA AMERICANA L</i> COM EXTRAÇÕES ACUMULADAS, ONDE: ST: BIOSSORVENTE SEM NENHUMA EXTRAÇÃO; DCM: BIOSSORVENTE COM EXTRAÇÕES EM DICLOROMETANO; ETANOL: BIOSSORVENTE COM EXTRAÇÕES ACUMULADAS EM DICLOROMETANO E ETANOL; E H ₂ O: BIOSSORVENTE COM EXTRAÇÕES ACUMULADAS EM DICLOROMETANO, ETANOL E ÁGUA.	86
FIGURA 45. PH E SORÇÃO DE LACTOFEN EM <i>CURATELLA AMERICANA L</i> COM EXTRAÇÕES ACUMULADAS, ONDE: ST: BIOSSORVENTE SEM NENHUMA EXTRAÇÃO; DCM: BIOSSORVENTE COM EXTRAÇÕES EM DICLOROMETANO; ETANOL: BIOSSORVENTE COM EXTRAÇÕES ACUMULADAS EM DICLOROMETANO E ETANOL; E H ₂ O: BIOSSORVENTE COM EXTRAÇÕES ACUMULADAS EM DICLOROMETANO, ETANOL E ÁGUA.	87
FIGURA 46. PH E SORÇÃO DE FLUAZIFOP-P-BUTYL EM <i>CURATELLA AMERICANA L</i> COM EXTRAÇÕES ACUMULADAS, ONDE: ST: BIOSSORVENTE SEM NENHUMA EXTRAÇÃO; DCM: BIOSSORVENTE COM EXTRAÇÕES EM DICLOROMETANO; ETANOL: BIOSSORVENTE COM EXTRAÇÕES ACUMULADAS EM DICLOROMETANO E ETANOL; E H ₂ O: BIOSSORVENTE COM EXTRAÇÕES ACUMULADAS EM DICLOROMETANO, ETANOL E ÁGUA.	87
FIGURA 47. FTIR ESPECTROS DE CASCA DE <i>CURATELLA AMERICANA L</i> . ONDE: (A) REPRESENTA CASCA NATURAL SEM PESTICIDA, (B) CASCA NATURAL COM ATRAZINA, (C) CASCA EXTRATADA COM DICLOROMETANO COM ATRAZINA, (D) CASCA EXTRATADA DICLOROMETANO E ETANOL COM ATRAZINA, (E) CASCA EXTRATADA COM DICLOROMETANO, ETANOL E ÁGUA COM ATRAZINA.	88

LISTA DE FIGURAS - continuação

FIGURA 48. FTIR ESPECTROS DE CASCA DE CURATELLA AMERICANA L. ONDE: (A) REPRESENTA CASCA NATURAL SEM PESTICIDA, (B) CASCA NATURAL COM FLUAZIFOP-P-BUTIL, (C) CASCA EXTRATADA COM DICLOROMETANO COM FLUAZIFOP-P-BUTIL, (D) CASCA EXTRATADA DICLOROMETANO E ETANOL COM FLUAZIFOP-P-BUTIL E (E) CASCA EXTRATADA COM DICLOROMETANO, ETANOL E ÁGUA COM FLUAZIFOP-P-BUTIL.89

FIGURA 49. FTIR ESPECTROS DE CASCA DE CURATELLA AMERICANA L. ONDE: (A) REPRESENTA CASCA NATURAL SEM PESTICIDA, (B) CASCA NATURAL COM LACTOFEN, (C) CASCA EXTRATADA COM DICLOROMETANO COM LACTOFEN, (D) CASCA EXTRATADA DICLOROMETANO E ETANOL COM LACTOFEN, (E) CASCA EXTRATADA COM DICLOROMETANO, ETANOL E ÁGUA COM LACTOFEN.89

FIGURA 50. ANÁLISE FATORIAL/COMPONENTES PRINCIPAIS PARA A RELAÇÃO ENTRE A AVALIAÇÃO PESTICIDAS (ÁGUA E MATRIZ DO SOLO) E AS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS POR TURFEIRAS. ONDE, PH: POTENCIAL HIDROGENIÔNICO; CORG: CARBONO ORGÂNICO; PT_A: POROSIDADE DO SOLO; DS: DENSIDADE DO SOLO; EH: POTENCIAL REDOX; LCS: LAMBDA CIALOTRINA NO SOLO, LCW: LAMBDA CIALOTRINA NA ÁGUA; FS: FLUAZIFOP-P-BUTIL NO SOLO; FW: FLUAZIFOP-P-BUTIL NA ÁGUA; CS: CLORPIRIFÓS NO SOLO; CW: CLORPIRIFÓS NA ÁGUA; AS: ATRAZINA NO SOLO; AW: ATRAZINA NA ÁGUA; N: N-NO_3^- 91

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CLASSIFICAÇÃO QUANTO A PERICULOSIDADE A SAÚDE HUMANA.	7
TABELA 2. PADRÕES MANDATÓRIOS APLICADO PARA SISTEMAS PÚBLICOS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA PARA OS REFERIDOS PESTICIDAS NO BRASIL, EUA E UNIÃO EUROPÉIA.	10
TABELA 3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO FLUAZIFOP-P-BUTYL	16
TABELA 4. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO LACTOFEN	17
TABELA 5. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO LAMBDAHALOTRINA	19
TABELA 6. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO CLORPIRIFÓS	20
TABELA 7. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ATRAZINA	22
TABELA 8. TRATAMENTOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM PESTICIDAS	49
TABELA 9. RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SOLO PARA CADA DECLIVIDADE.	52
TABELA 10. RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO	53
TABELA 11. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIOSSORVENTE (CASCA DE <i>CURATELLA AMERICANA</i> L) EM PERCENTAGEM CALCULADOS A PARTIR DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS COM 40 A 60 MESH*.	85
TABELA 12. MATRIZ DE CORRELAÇÃO	90
TABELA 13. EXTRAÇÃO DE COMPONENTES PRINCIPAIS E VARIÂNCIA TOTAL EXPLICADA	91
TABELA 14. ANÁLISE DAS DIFERENÇAS ENTRE OS TRANSECTOS COM UM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95% PARA O CONJUNTO DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS DE SOLO	111
TABELA 15. ANÁLISE DAS DIFERENÇAS ENTRE OS MESES DE COLETA COM UM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95% PARA O CONJUNTO DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS DE SOLO	111
TABELA 16. ANÁLISE DAS DIFERENÇAS ENTRE OS TRANSECTOS COM UM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95% PARA O CONJUNTO DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA	111

LISTA DE TABELAS - continuação

TABELA 17. ANÁLISE DAS DIFERENÇAS ENTRE OS MESES DE COLETA COM UM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95% PARA O CONJUNTO DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA	111
TABELA 18. RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS DA ÁGUA	112
TABELA 19. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL REDOX EM PROFUNDIDADE.....	113
TABELA 20. RESULTADOS PARA PESTICIDAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA E SOLO	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Símbolos	Definição
AF/CP	Análise Fatorial/Componentes Principais
Al ⁺³	Ion alumínio
ANDEF	Associação nacional defesa vegetal
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	American public health association
Atrazina-D ₅	Atrazina deuterada
BR	Brasil
°C min ⁻¹	Grau célsius por minuto
C18	Cartucho octadecyl
C8	Cartucho octyl
Ca ⁺²	Ion Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
CHA	Campo hidrófilo de altitude
CDPR	California department of pesticide regulation
CEE	Comunidade econômica europeia
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
C _{org.}	Carbono orgânico
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
CTC	Capacidade de troca catiônica
DL ₅₀	Dose letal 50 %
dm ⁻³	Decímetro cubico
D _s	Densidade do solo
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
g L ⁻¹	Grama por litro
g	Grama

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS - continuação

Símbolos	Definição
GC-MS	Gas chromatography-mass spectrometry
GPS	Global positioning system
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HA	Health Advisories
HCl	Ácido clorídrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IT	Isolation time
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KCl	Cloreto de potássio
K _d	Coeficiente de distribuição
Kg dm ⁻³	Quilograma por decímetro cubico
kg	Quilograma
K _H	Constante de henry
K _{oc}	Coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico
L dia ⁻¹	Litro por dia
L	Litro
mg L ⁻¹	Miligramma por litro
Mg kg ⁻¹	Miligramma por quilograma
Mg ⁺²	Ion Magnésio
mL min ⁻¹	Mililitros por minuto
MP	Macroporosidade
NaOH	Hidróxido de sódio
N-NO ₃ ⁻	Nitrato
OMS	Organização mundial da saúde
ORP	Oxidation-reduction potential
P atm.	Pressão atmosférica
pK _a	Log da constante de dissociação ácida
pK _b	Log da constante de dissociação básica

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS - continuação

Símbolos	Definição
PVC	Policloreto de vinila
PT	Porosidade total
SB	Soma de bases
SPE	Solid phase extraction
SW	Solubilidade em água
TCP	3,5,6-Tricloro-2-Piridinol
UFPR	Universidade Federal do Paraná
USEPA	United States Environmental Protection Agency
$\mu\text{g L}^{-1}$	Micrograma por litro

RESUMO

Existem poucos estudos que demonstram o comportamento de pesticidas provenientes de área de produção agrícola em campos hidrófilos de altitude. O objetivo dessa pesquisa foi avaliar o comportamento de pesticidas e nutrientes, tanto espacialmente (área dividida em 3 transectos; e perfil do solo dividido em 3 profundidades), como temporalmente (durante um ciclo de produção safrinha; e um experimento em parcelas com duração de 1 mês) para verificar o potencial do campo hidrófilo de altitude atuar como uma ferramenta natural para redução dos impactos desses poluentes. Este estudo foi realizado em uma turfeira com 6 ha, a qual foi dividida de acordo com as características hipsométricas em três transectos (T1, T2 e T3). O estudo foi realizado em 3 etapas: a) o monitoramento de pesticidas e nutrientes no campo hidrófilo de altitude durante um ciclo de produção safrinha; b) a segunda etapa foi realizada com a aplicação dos pesticidas detectados durante a fase de monitoramento em parcelas de 2 m x 2 m instaladas no campo hidrófilo de altitude; e c) Avaliação da capacidade de sorção (particionamento entre água e resíduos sólidos) dos pesticidas atrazina, lactofen e fluazifop-p-butil diluídos em amostras de água a partir de padrões adquiridos na Sigma Aldrich com o uso de biossorvente preparado com a casca da espécie arbustiva brasileira *Curatella americana* L. Em cada transecto, foram instalados poços de monitoramento com 0 a 30 cm, 30 a 60 cm e 60 a 90 cm de profundidade. A amostragem de água subterrânea foi realizada com o auxílio dos poços de monitoramento, utilizando uma bomba a vácuo. Enquanto que a amostragem do solo, foi realizada com auxílio de tubos de PVC de 50 mm de diâmetro, nas profundidades equivalentes a amostragem de água. Um total de 108 amostras de água e 108 amostras de solo foram coletadas durante o período de monitoramento. Para a aplicação em parcelas, 36 amostras de solo e 36 amostras de água foram coletadas. O método utilizado para realização das análises foi cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS). Para a matriz solo, um total de 52 detecções foi obtido, sendo que uma amostra poderia conter mais de uma detecção (pesticida). A ordem de relevância dos compostos detectados foi composta pela atrazina (32%), clorpirifós (27%), Lambdacialotrina (19%), fluazifop-p-butil (11,5%) e lactofen (9%). Assim como para a matriz solo, muitas das amostras de água também apresentaram mais de uma detecção (pesticida) por amostras. Desta forma, 32 detecções foram obtidas para a matriz água, no qual a ordem de maior contribuição foi para a atrazina (37%), clorpirifós (32%), Lambdacialotrina (12,5%) e os pesticidas fluazifop-p-butilo (9%) e lactofen (9%), de igual importância. Espacialmente, o transecto 1 (T1) foi significativamente diferente do transecto 3 (T3) para o estudo de pesticidas. Não foi encontrado nenhum dos pesticidas, tanto em solo como na água, na profundidade de 30 a 60 cm e 60 a 90 cm durante o período de monitoramento. O estudo de parcelas para pesticidas demonstrou que houve redução na concentração dos pesticidas espacialmente (profundidade) e temporalmente (entre coletas). O método utilizado para realização das análises de sorção com biossorventes foi cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A avaliação da sorção dos pesticidas pelo biossorvente *Curatella americana* L demonstrou que os pesticidas atrazina, fluazifop-p-butil e lactofen apresentam caráter hidrofóbico, sendo fortemente removidos da matriz água para o biossorvente, principalmente na faixa de pH variando entre 4 e 5. Verificou-se também que a adsorção ocorreu em pH semelhante ao presente no campo hidrófilo de altitude. Tal resultado vem de encontro com os

resultados encontrados no campo hidrófilo de altitude, onde as amostras de solo foram mais representativas com 52 % das detecções. Os nutrientes (N-NO_3^- e fósforo total) apresentaram redução significativa na concentração com o aumento da profundidade em todos os transectos durante o período de monitoramento. As concentrações de N-NO_3^- variaram de 0,2 a 2,8 mg L^{-1} para 0 a 30 cm, de 0,1 a 2,2 para 30 a 60 cm e 0,1 a 1,0 para profundidade de 60 a 90 cm. Para o fósforo total a concentração variou de 0,3 a 2,1 mg L^{-1} para 0 a 30 cm, de 0,06 a 1,4 mg L^{-1} para 30 a 60 cm e de 0 a 0,13 mg L^{-1} para 60 a 90 cm de profundidade. Entre os transectos (T1, T2 e T3) não houve diferença significativa para tanto para N-NO_3^- como para o fósforo total. Temporalmente as maiores concentrações para ambos os nutrientes (N-NO_3^- e fósforo total) foram mais elevadas nos meses de março, abril e maio de 2013, onde ocorreram as maiores aplicações de fertilizantes. Os resultados obtidos para as condições de contorno encontradas no campo hidrófilo de altitude, demonstraram que esses ambientes são ferramentas naturais com potencial de atenuação dos impactos provocados pela poluição difusa proveniente de áreas agrícolas.

Palavras chaves: Pesticidas, Organossolos, turfeiras, o escoamento superficial, contaminação de águas subterrâneas, sorção, ambientes reduzidos.

ABSTRACT

Few studies that demonstrate the pesticide behavior from agricultural production area in peatland. The purpose of this study was to evaluate the behavior of pesticides and nutrients in spatialized conditions (area divided into three transects, and soil profile divided into three depth), as well as temporal conditions (during off-season production cycle; study of plots field with one month duration) to verify the potential of hydrophilic field altitude act as a natural tool for reducing the impacts of these pollutants. This study was conducted in a peatland with an area of 6 h, which was divided into three transects (T1, T2 and T3) according to the characteristics of hipsometric area. The study was performed in three steps: a) monitoring of pesticides and nutrients in the "peatland" during the production cycle type off-season; b) the second step was performed with the application of pesticides (detected in the monitoring step) in experimental plots of 2 mx 2 m installed on peatland; c) Evaluation of sorption capacity (partitioning between water and waste) of atrazine, lactofen and fluazifop-p-butyl diluted in water samples from the standards purchased from Sigma Aldrich using biosorbent prepared with the bark of the shrub species Brazilian *Curatella americana* L. In each transect, monitoring wells were installed with depth ranging from 0-30 cm, 30-60 cm and 60-90 cm. Groundwater samples were collected with the help of monitoring wells using a vacuum pump. Whereas soil sampling was performed using PVC pipe of 50 mm in diameter, corresponding to sampling depths of water. A total of 108 water samples and 108 soil samples were collected during the monitoring period. For the study in experimental plots, 36 soil samples and 36 water samples were collected. The method used for conducting the pesticide analysis was gas chromatography coupled to mass spectrometer (GC-MS). For the soil matrix, a total of 52 detections was obtained, with a sample could contain more than one detection (pesticide). The order of significance of the detected compounds was composed of atrazine (32%), chlorpyrifos (27%), Lambda chyalothrin (19%), fluazifop-p-butyl (11.5%) and lactofen (9%). As for the soil matrix, many of the water samples also showed more than one detection (pesticide) for samples. Thus, detections 32 were obtained for the matrix water, in which the order of higher contribution was for atrazine (37%), chlorpyrifos (32%) Lambda chyalothrin (12.5%) and the fluazifop-p-butyl pesticides (9%) and lactofen (9%), of equal importance. Spatially transect 1 (T1) was significantly different from transect 3 (T3) for the pesticide study. Have found no pesticides, both in soil and in water, the depth 30-60 cm and 60-90 cm during the monitoring period. The study of experimental plots to pesticides showed that there was a reduction in the concentration of pesticides spatially (depth) and temporally (between collections). The method used to carry out the sorption analysis with biosorbents was high-performance liquid chromatography (HPLC). It was found that there was the sorption of atrazine, fluazifop-p-butyl and lactofen the biosorbent *Curatella americana* L. It was observed that these pesticides exhibit hydrophobic character, are strongly removed from the water matrix for the biosorbents, particularly at pH values ranging between 4 and 5. It was also found that adsorption occurred at pH similar to that present in the hydrophilic field altitude. This result corroborates the results found in peatland, where soil samples were most representative with 52% of detections. Nutrients (N-NO₃⁻ and total phosphorus) showed significant reduction in concentration with increasing depth transect in all during the monitoring period. The N-NO₃⁻ concentrations ranged from 0.2 to 2.8 mg L⁻¹ to 0 to 30 cm from 0.1 to 2.2 mg L⁻¹ for 30 to 60 cm and 0.1 to 1.0 mg

L⁻¹ at depth of 60 to 90 cm. For the total phosphorus, the concentration ranged from 0.3 to 2.1 mg L⁻¹ to 0 to 30 cm, 0.06 and 1.4 mg L⁻¹ for 30 to 60 cm and from 0 to 0.13 mg L⁻¹ to a depth of 60 to 90 cm. Among the transects (T1, T2 and T3) there was no significant difference for both N-NO₃⁻ as for total phosphorus. Temporally, the highest concentrations for both nutrients (N-NO₃⁻ and total phosphorus) were higher in the months of March, April and May 2013, which coincides with the fertilizer application period. The results obtained for the boundary conditions found in peatland, demonstrated that these environments are natural tools with potential for mitigating the impacts caused by diffuse pollution from agricultural areas.

Key words: Pesticides, Histosols, peatland, surface runoff, groundwater contamination, sorption, natural wetlands.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o uso de novas tecnologias tem permitido que o setor agrícola mundial alcance índices recordes de produtividade, atendendo desta forma, a demanda de alimentos pela população mundial (PAZ, 2000). No Brasil a produção de grãos para o ano de 2012 foi de 193,5 milhões de toneladas e a área plantada de 42,6 milhões de hectares. O Paraná, com apenas 2,3 % da área do país, é atualmente responsável por 20,8 % da produção nacional (IBGE, 2014).

O município de Ponta Grossa-PR é um polo de produção agropecuária com altos índices de produtividade para lavouras de soja, milho e milho safrinha, contribuindo de maneira expressiva para economia da região. Todavia, esses grandes ganhos de produtividade estão atrelados ao uso intenso de pesticidas, utilizados muitas vezes, em desacordo com receituário agrônomo. O manejo inadequado das áreas agrícolas vem tornando-se uma fonte potencialmente poluidora das águas superficiais, subterrâneas e do próprio solo (DORES *et al.*, 2001; MILHOME *et al.*, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2007; REIS *et al.*, 2014). O consumo de pesticidas dos municípios do estado do Paraná foi realizado pela Associação de defesa agropecuária do Paraná (Figura 1).

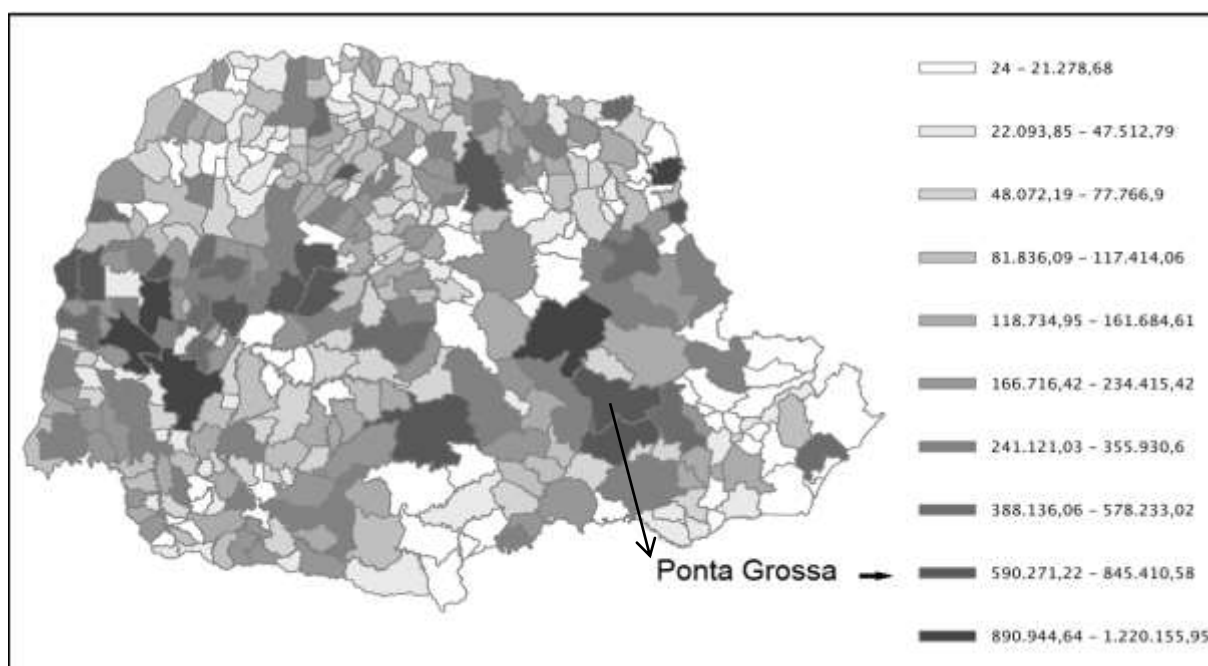


Figura 1. Consumo de pesticidas em kg para cada município do estado do Paraná.
Fonte: ADAPAR (2011)

O sistema de plantio direto (SDP) apresenta inúmeras vantagens em relação ao sistema de plantio convencional, todavia, práticas muito eficientes para redução do escoamento superficial como o uso do terraço agrícola e o plantio em contorno estão sendo abandonados. A ausência dessas práticas agrícolas tem ocorrido em sistemas de plantio direto tem ocorrido por dois motivos: a) facilidade de mecanização agrícola; e b) os agricultores acreditam que a presença da cobertura morta por si só pode acabar com o escoamento superficial (MARIA, 2011). Todavia, além da cobertura do solo, diversos outros fatores influenciam a erosão agrícola, como: declividade, erosividade, erodibilidade, comprimento de rampa, precipitação, entre outros. Assim, o estado do Paraná, que a 30 anos foi considerado referência mundial na recuperação de solos degradados, hoje enfrenta um novo desafio, onde tem se retirado a proteção dos terraços agrícolas para abrir caminho para o maquinário. Áreas que fazem uso de sistema de plantio direto sem manejo adequado estão sujeitas a compactação do solo. O trânsito intenso de máquinas agrícolas reduz a porosidade do solo, favorecendo o transporte de sedimento, nutrientes e pesticidas acumulados na superfície (BERTOL, *et al.*, 2005). Tal atitude, permite que esses poluentes sejam facilmente transportados para a parte inferior das encostas, contaminando as águas superficiais (HUBER *et al.*, 1998). Diversos estudos têm demonstrado os desequilíbrios que a exposição aos pesticidas pode provocar, sendo possível até a eliminação de espécies mais sensíveis, restringindo assim as atividades dos ecossistemas (ULRICH *et al.*, 2013). Os pesticidas podem causar intoxicações por exposição direta e indireta (Figura 2).

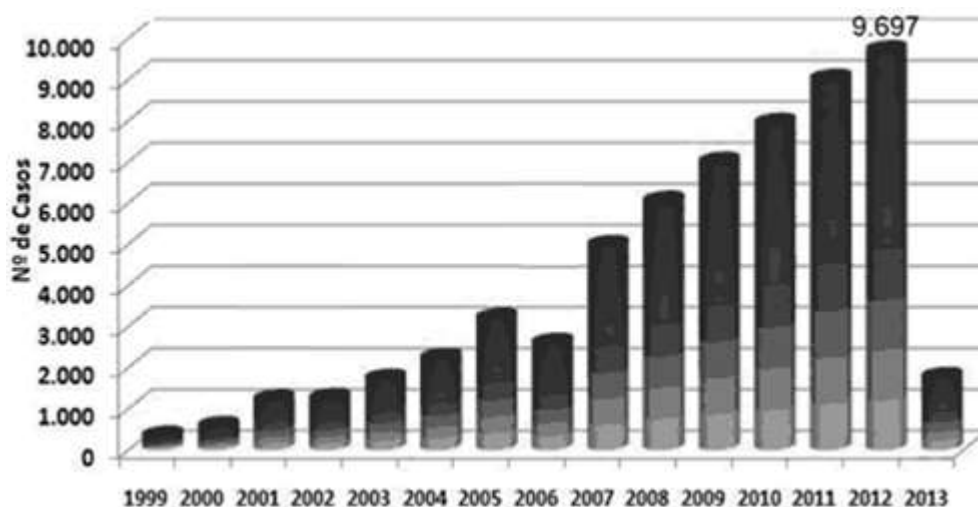


Figura 2. Intoxicações diretas e indiretas causados por pesticidas no Brasil
Fonte: SINAN (2013)

Pesquisas recentes tem demonstrado que os efeitos de exposição aos pesticidas por longos períodos podem variar desde irritações da pele e dos olhos a efeitos mais graves como problemas no sistema nervoso, sistema reprodutivo e até mesmo o câncer (COLLOTTA *et al.*, 2013). Segundo estes autores, muitas mudanças epigenéticas podem ser desencadeadas pelo efeito dos pesticidas na saúde humana. Essa situação tem provocado questionamentos crescentes sobre os riscos potenciais que os pesticidas podem causar tanto para o meio ambiente quanto para a saúde da população humana (BRASKERUD; HAARSTAD, 2003; FARIA, 2004; MILHOME *et al.*, 2009; SOARES & PORTO, 2011).

Diante do exposto, investigar sistemas naturais que atuem como ferramentas alternativas para a redução dos impactos, causados pelos pesticidas inseridos antropicamente no meio ambiente, é extremamente necessário. Sistemas naturais como campos hidrófilos de altitude apresentam importantes funções ecológicas, pois estão intimamente integrados com ambientes adjacentes por meio da fauna, dispersão de espécies, vento e principalmente pelo fluxos hidrológicos (BEATRIZ *et al.*, 2007). O monitoramento “in situ” de sistemas naturais como CHA, localizados na adjacência de áreas de produção agrícola, é de extrema importância para se saber a real situação do problema na matriz ambiental (RIBEIRO *et al.*, 2007).

O campo hidrófilo de altitude localiza-se em porções do relevo normalmente abaciadas, no terço inferior das encostas, recebendo todo aporte de sedimento, matéria orgânica e poluentes que são transportados pelo escoamento superficial. Além disso, as condições especiais de hidromorfia, acúmulo de carbono, degradação microbiológica desses ambientes pode funcionar como autodepurador para reduzir o impacto dos sistemas produtivos pelo uso intenso de pesticidas e fertilizantes.

Neste trabalho avaliou-se “in situ” o destino de poluentes provenientes de áreas agrícolas em um campo hidrófilo de altitude, assim como, uma simulação de aplicação dos pesticidas para avaliar o real potencial desses ambientes em diminuir o impacto da poluição difusa de áreas agrícolas.

1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de um campo hidrófilo de altitude em atenuar temporalmente e espacialmente pesticidas e nutrientes provenientes de sistema plantio direto, situada na região dos Campos Gerais, município de Ponta Grossa, no estado do Paraná, Brasil.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar a concentração dos pesticidas em amostras de solo e água no perfil do solo, em três transectos distribuídos no campo hidrófilo de altitude, de acordo com as características hipsométricas da área.
- b) Avaliar a concentração dos nutrientes em amostras de água no perfil do solo, em três transectos distribuídos no campo hidrófilo de altitude, de acordo com as características hipsométricas da área.
- c) Avaliar o comportamento de pesticidas no perfil do solo aplicados em três parcelas instaladas no campo hidrófilo de altitude, assim como a sua atenuação no tempo;
- d) Avaliar a remoção dos pesticidas atrazina, fluazifop-p-butil e lactofen de amostras de água utilizando biossorventes alternativos.

1.3. JUSTIFICATIVA

A manutenção da qualidade dos recursos hídricos é o reflexo da gestão integrada dos diversos setores que utilizam esse recurso natural. Sendo assim, a busca pela redução dos impactos causados por poluentes, principalmente oriundos dos processos produtivos, tem sido investigada com muito afinco, a fim de se encontrar um equilíbrio entre suprir as necessidades da humanidade e preservar o meio ambiente. A poluição difusa proveniente do setor produtivo agropecuário atinge

águas superficiais e subterrâneas, pelo transporte de nutrientes e pesticidas. Pesquisas recentes em todo o mundo, têm evidenciado a crescente presença destes poluentes nos ecossistemas naturais. Além dos impactos causados ao meio ambiente, estes poluentes oferecem grandes riscos de contaminar as fontes de abastecimento públicas como reservatórios e aquíferos. O Brasil está entre um dos maiores consumidores de pesticidas do mundo, e mesmo assim, as diversas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA nº 357/2005, 396/2008, 420/2009), assim como a atual Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011, não contemplam a maioria dos pesticidas atualmente utilizados. Com a adoção de sistemas conservacionistas como o sistema de plantio direto (SPD) muitos produtores rurais abandonaram o uso do terraceamento agrícola, fato que pode intensificar o transporte de poluentes de áreas agrícolas como pesticidas de acordo das condições do relevo, precipitação e intensidade desses agroquímicos. Sendo assim, é extremamente necessário encontrar formas de atenuação da poluição difusa proveniente das áreas de produção agrícola. Com intuito de agregar soluções que contribuam para minimizar esse problema, decidiu-se investigar sistemas naturais como campos hidrófilos de altitudes, para avaliar a sua capacidade em funcionar como sumidouros de poluentes provenientes de áreas agrícolas. Não existem trabalhos científicos que demonstrem o potencial desses ambientes atuarem como mitigadores de pesticidas e nutrientes, provenientes de áreas agrícolas, fato que demonstra a singularidade e autenticidade desta Tese.

A hipótese inicial é que o campo hidrófilo de altitude pode atuar como um sumidouro natural para pesticidas e nutrientes provenientes da área de produção agrícola localizada no seu entorno, atenuando desta forma, os impactos que estes poluentes podem provocar no meio ambiente. Neste contexto, a presente proposta planeja integrar as análises químicas de alguns contaminantes orgânicos aplicados em áreas agrícolas no entorno do campo hidrófilo de altitude, assim como realizar uma aplicação dos princípios ativos encontrados na área de estudo em parcelas instaladas diretamente no campo hidrófilo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Conceito, Uso e Toxicologia de Pesticidas

O uso de substâncias para controle insetos e ácaros é uma prática muito antiga. Substâncias como a nicotina e a piretrina foram utilizadas pela primeira vez como pesticida vegetal nos séculos XVII e XIX, respectivamente. Já em 1929 a foi a primeira vez em que foi usado um inseticida sintético, o éter ditiocianodietílico (PERES, 2000). A síntese dos pesticidas e diversos outros poluentes orgânicos tóxicos tiveram grandes avanços a partir da segunda Guerra Mundial, consolidando o padrão tecnológico que hoje é chamado de agricultura moderna (REGITANO *et al.*, 2011).

Para a *Environmental Protection American* (EPA), pesticida é qualquer substância ou mistura de substâncias com a capacidade de prevenir, destruir, repelir ou até atenuar qualquer praga (USEPA, 2014). Segundo a Legislação Brasileira, tais substâncias recebem a denominação de “Agrotóxicos” (Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89)

Os pesticidas também são classificados quanto ao uso, de acordo com a classe de organismos a ser controlado, sendo denominados: acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, nematicidas, raticidas, vermífugos, entre outros (KOMATSU *et al.*, 2004; RIBAS *et al.*, 2009). Do ponto de vista químico são classificados de acordo com a sua estrutura química em orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos referem-se aos constituídos pelos organoclorados, organofosforados, organoclorofosforados, organonitrogenados e carbamatos. Os inorgânicos referem-se aos que apresentam em sua composição química o arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco; e os botânicos: compostos de nicotina, piretrina, sabadina e rotenona (JARDIM *et al.*, 2009)

Toxicologicamente, os pesticidas estão separados em classes quanto ao grau de periculosidade, em relação à toxicidade aguda oral e dérmica. Um composto sempre será classificado como mais restritivo se apresentar uma dose em mg/kg de peso corpóreo, capaz de matar 50% de uma população de animais (DL₅₀ dérmica).

Assim os pesticidas são divididos em classes de periculosidade (Tabela 1) que visam garantir a segurança do meio ambiente variando de I a IV (RIBAS *et al.*, 2009).

Tabela 1. Classificação quanto a periculosidade a saúde humana

Classe Toxicológica	Toxicidade	DL50	Faixa colorida
I	Extremamente toxico	$\leq 5 \text{ mg kg}^{-1}$	Vermelha
II	Altamente Tóxico	$5 \text{ a } 50 \text{ mg kg}^{-1}$	Amarela
III	Mediamente Tóxico	$50 \text{ a } 500 \text{ mg kg}^{-1}$	Azul
IV	Pouco Tóxico	$500 \text{ a } 5000 \text{ mg kg}^{-1}$	Verde
-	Muito pouco Tóxico	$\geq 5000 \text{ mg kg}^{-1}$	-

Fonte: Ribas *et al* (2009).

2.2. Abordagem sobre pesticidas no Brasil

No período pós-guerra, por volta de 1950, com chegada da revolução verde, ocorreram mudanças no sistema de produção agrícola que causaram impactos ao ambiente e a saúde humana (MOREIRA *et al.*, 2002). A partir daí muitos compostos tornaram-se disponíveis no Brasil entre as décadas de 1960 e 1970 como alternativa para reduzir os danos causados por pragas tanto na produção agrícola como animal (PERES *et al.*, 2005). Sua viabilização ocorreu concomitantemente à criação do parque industrial de insumos para a agricultura, resultante da política de substituição de importações (PELAEZ *et al.*, 2010). Segundo Konradsen *et al.* (2003) o uso de agroquímicos também estava vinculado aos Programas de Saúde Pública, que por si tinham como objetivo o combate de vetores e de parasitas.

Desde então, o consumo de pesticidas no Brasil é crescente, alcançando em 2013 um volume comercializado de 500 mil toneladas de ingredientes ativos, sendo os três maiores consumidores do Brasil são os estados do Mato Grosso (20%), seguido por São Paulo (15%), Paraná (14%). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** faz um panorama do uso nacional dos pesticidas, e demonstra os maiores consumidores estaduais.

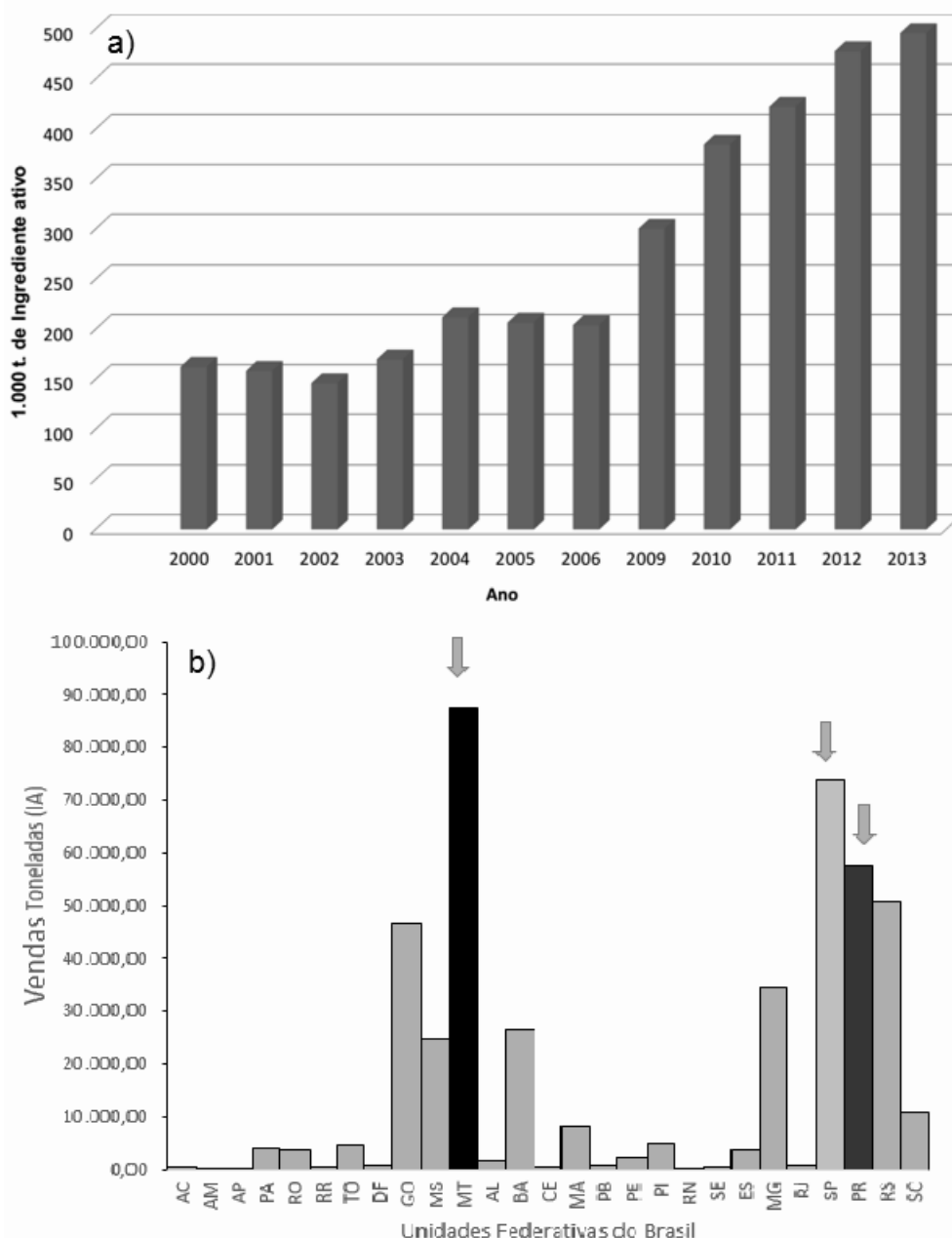


Figura 3. Estimativas do uso de pesticidas a nível nacional (a) e em cada Estado (b) no Brasil.

Fonte: IBAMA (2014)

As principais classes os herbicidas com 61,2 %, seguido por inseticidas acaricidas com 11,5 %, fungicidas com 10%, acaricidas 6 %. Atualmente o Brasil é considerado o maior consumidor mundial de pesticidas, com uma fatia de 19 % do mercado mundial, ultrapassando os EUA que possui 17 % desse mercado (CREMONESE *et al.*, 2012). Tais dados mostram a grande dependência do sistema produtivo agrícola por estes compostos evidenciando a necessidade de pesquisas sobre seu comportamento no meio ambiente.

2.3. Legislação aplicada à contaminação por pesticidas

A manutenção da qualidade água em seus diversos usos é motivo de grande preocupação, e necessita de pesquisas constantes que subsidiem a implementação de políticas públicas que garantam a qualidade ao consumidor e ao meio ambiente. No Brasil o número de pesticidas regulamentados com valores de limite máximo de resíduo de pesticidas para os diversos usos da água ainda está muito abaixo do que se necessita, pois novos compostos surgem todos os dias.

A legislação nacional que estabelece limites máximos de pesticidas é regulamentada por Resoluções e Portarias. A Portaria 2914/2011 (BRASIL, 2011) do Ministério da Saúde que substitui a 518/2004 abrange apenas 27 pesticidas quanto à potabilidade. A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº. 357 de 2005 estabelece limites máximos permitidos para pesticidas em águas superficiais, considerando o enquadramento dos cursos de água e seus diferentes usos (CONAMA, 2005). A Resolução CONAMA nº. 396 de 2008 (CONAMA, 2008) limites máximos permitidos para 29 pesticidas em função do uso da água. A CETESB (2005) estabelece valores limites de pesticidas para água subterrânea para o Estado de São Paulo. Atualmente a Resolução CONAMA nº. 420 de 28 de dezembro de 2009 alterada pela CONAMA 460 de 2013 (CONAMA, 2009), orientam valores limitantes de poluentes, como os princípios ativos de pesticidas organoclorados para a qualidade de solos e água subterrânea, estabelecendo diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. Com relação à legislação internacional, pode-se destacar a Comunidade Econômica Europeia (EUROPEAN COUNCIL, 1998), a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA, 2012) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) que têm seus próprios limites máximos permissíveis para concentrações ambientais e de consumo humano (DORES *et al.*, 2001).

A Comunidade Europeia (CE) reavaliou os VMP que constavam na Diretiva de 1980 em 1998, seguindo os Guias da OMS, estudos científicos da época assim como o Princípio da Precaução. Com relação a CE a Diretiva atual menciona que os parâmetros a serem adotados pelos países-membro devem ser baseados em questões de saúde pública e na metodologia de avaliação de riscos. Quanto aos pesticidas, a Diretiva considera os parâmetros 'Agrotóxico' e 'Agrotóxico total', cujos VMP são, respectivamente, $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ (CE, 1998). A EPA definiu valores

orienta de saúde *Health Advisories* (HA) para uma vasta gama de pesticidas e para diferentes períodos de exposição, que variam de um dia até ao longo da vida. Estes valores foram ajustados para crianças (com 10 kg) e para adultos (com 70 kg), assumindo um consumo de água de 1 L dia⁻¹ para as crianças e 2 L dia⁻¹ para os adultos. Os valores de HA são estimativas da concentração de uma determinada substância presente na água de consumo, que não provoca efeitos adversos, sobretudo de desenvolvimento de câncer. Os valores HA não são limites obrigatórios nos EUA, mas constituem valores de referência (USEPA, 2012).

A USEPA recomenda ainda os seguintes critérios na análise preliminar de risco de contaminação de águas sub- superficiais por pesticidas: solubilidade em água > 30 mg L⁻¹; K_{oc} < 300-500 L kg⁻¹; K_H < 10⁻² Pa m³ mol⁻¹; especiação = negativamente carregado em pH natural (pH 5-8); meia- vida no solo > 14-21 dias; meia-vida na água > 175 dias. No entanto, muitos resíduos surgem diariamente, além disso, ainda se tem a questão dos metabolitos, os quais podem ser ainda mais tóxicos que molécula original, demonstrando a carência de estudos para conhecer a concentração (limites máximos de resíduos permitidos) e comportamento de destes resíduos no solo para que se possa prever um futuro potencial de contaminação do meio ambiente. Os parâmetros nacionais e internacionais sobre o limite para cada pesticida estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Padrões mandatórios aplicado para sistemas públicos de abastecimento de água para os referidos pesticidas no Brasil, EUA e União Européia.

PESTICIDAS	Portaria M.S. 2914/2011	Resolução CONAMA 357/2005	Resolução CONAMA 396/2008	Resolução CONAMA 420/2009	EPA 816- F-09-0004, May 2009	Directiva 98/83/CE*
	µg/L					
Fluazifop-p-butil	-	-	-	-	-	0,1
Lactofen	-	-	-	-	-	0,1
Lambdacialotrina	-	-	-	-	-	0,1
Clorpirifós	30	30	30	-	-	0,1
Atrazina	2	2	2	-	3	0,1

* Para um conjunto de moléculas o valor máximo permitido é de 0,5 µg/L.

2.4. Propriedades físico-químicas dos pesticidas e interações com o ambiente

Para que o monitoramento de pesticidas no meio ambiente seja bem sucedido, é necessário conhecer além das condições edafo-climáticas, as propriedades físico-

químicas das moléculas envolvidas na investigação. Dentre as principais propriedades físico-químicas dos pesticidas pode ser citado como mais relevantes para os estudos ambientais, a solubilidade em água (S_w), coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}), pressão de vapor (P), coeficiente de partição n-octanol-água (K_{ow}), e constante da Lei de Henry (K_H), constante de ionização ácida (pK_a) (LAVORENTI *et al.*, 2003). As condições ambientais de maior importância no destino dos pesticidas são a temperatura, umidade, biota do solo, acidez e teor de matéria orgânica (FLORES *et al.*, 2004).

A solubilidade tem relação direta com a tendência das moléculas serem menos ou mais sorvidas aos colóides do solo, e conseqüentemente, de serem transportadas até ambientes aquáticos (LAVORENTI *et al.*, 2003). Pesticidas com solubilidade superior a 30 mg L^{-1} apresentam segundo a Environmental Protection Agency (EPA), potencial de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas. Estudos em demonstrado que a solubilidade dos pesticidas pode ser afetada pelo efeito da temperatura, tornando os pesticidas mais solúveis em temperaturas mais elevadas (BAKOURI, *et al.*, 2008).

O coeficiente de adsorção (K_{oc}) assim como a solubilidade em água (S_w), são importantes parâmetros para prever a tendência do pesticida em se movimentar horizontalmente ou verticalmente no solo (EXTOXNET, 1998; CABRERA *et al.*, 2008). O coeficiente de adsorção a matéria orgânica (K_{oc}) é utilizado em diversos estudos para avaliar a mobilidade dos pesticidas no solo (BAKOURI *et al.*, 2008), sendo a matéria orgânica, um dos mais importantes reguladores desse processo (ANDREU *et al.*, 2004). A mobilidade pode ser baixa ($K_{oc} < 50$), moderada ($K_{oc} \sim 150-500$) e muito baixa ($K_{oc} > 5000$) (MILHOME; SOUSA, 2009). A tendência é que pesticidas mais solúveis contaminem águas subterrâneas pela lixiviação no perfil do solo, enquanto que pesticidas menos solúveis sejam transportados pelo escoamento superficial associados ao sedimento. Entretanto, em áreas com camadas compactadas, a infiltração pode ser reduzida, fazendo com que pesticidas solúveis sejam transportados para as águas superficiais. Os pesticidas podem ser ácidos ou básicos, sendo os ácidos aqueles cujas formas moleculares são capazes de doar um próton e formar íons carregados negativamente (MANCUSO, 2011). Desta maneira, o pH do solo exerce influência sobre os pesticidas ionizáveis, de modo que a adsorção destes tende a aumentar com a diminuição do pH (ANDREU *et al.*, 2004). As chances de qualquer pesticida ser transportado livremente através da solução do solo, são

maiores quando a forma aniônica prevalece, a não ser que ele seja complexado (NEGRISOLI *et al.*, 2011). Para os pesticidas básicos, quanto maior for o valor de pK_b (ou menor valor de pK_a), mais fraca é a sua força básica, isto é, menor a chance do herbicida ficar catiônico (MANCUSO, 2011).

A pressão de vapor (P) é a medida de saturação em termos de concentração ou pressão de um soluto na fase gasosa (MACKAY *et al.*, 1999 apud REGITANO *et al.*, 2011). Essa propriedade é relevante em estudos de comportamento de pesticidas, pois a partir dela é possível prever a tendência de volatilização de uma molécula (LAVORENTI *et al.*, 2003). Em muitas situações, a capacidade de volatilização de uma molécula é tão importante no processo de dissipação quanto sua degradação nos solos, sendo a deposição a partir da atmosfera uma importante fonte de contaminação por pesticidas em alguns ambientes. O logaritmo do coeficiente de partição n-octanol-água (K_{ow}) caracteriza a capacidade bioacumulativa dos pesticidas. Em estudos ambientais, esse parâmetro é correlacionado com a solubilidade em água (S_w), coeficiente de sorção no solo (K_{oc}) e a bioconcentração em organismos aquáticos (RAN *et al.*, 2002). A polaridade de um pesticida está relacionada com os valores do coeficiente de partição octanol-água. De acordo com Primel *et al.* (2005), pesticidas polares apresentam $\log K_{ow}$ abaixo de 1,5, enquanto que os não polares têm valores acima de 4. Foi observado que valores de $\log K_{ow}$ acima de 3,0, indicam que o composto possui um elevado potencial de acumulação em ácidos graxos, enquanto que valores abaixo de 1,0, são mais solúveis em água apresentando consequentemente baixa bioacumulação (MARTINAZZO *et al.*, 2011; REGITANO *et al.*, 2011; LAVORENTI *et al.*, 2003). A constante da Lei de Henry (K_H) é considerada a constante de partição ar-líquido ou vapor-líquido (LAVORENTI *et al.*, 2003). Essa constante é importante para determinar a volatilização de pesticidas quando dissolvidos em água. Em uma determinada temperatura, existe um equilíbrio entre as concentrações na água e no ar de determinada molécula. Portanto, a constante da Lei de Henry é dependente da temperatura do meio (STENERSEN, 2004).

Além das características intrínsecas dos pesticidas, um dos processos mais importantes para eliminação de pesticidas do meio ambiente é a degradação por microorganismos (NÈGRE *et al.*, 1993; SINGH; WALKER, 2003; EL-METWALLY; SHALBY, 2007; AGUDELO C *et al.*, 2012; CYCON *et al.*, 2013; CHISHTI *et al.*, 2013). As condições do ambiente que, mais influenciam a atividade microbiana, são a umidade, temperatura e o pH do solo. Em alguns casos a presença de nutrientes na

solução do solo pode estimular a degradação, por proporcionar condições iniciais para que a população microbiana se desenvolva. Em outros casos, as altas concentrações de nutrientes podem reduzir a degradação pesticidas, simplesmente por fornecer uma fonte mais interessante de substrato (SILVA, 2010).

Na degradação biótica por mineralização, o pesticida é utilizado como fonte de energia para o crescimento da população microbiana, quebrando os pesticidas em moléculas menores como CO_2 , CO , H_2O , NH_3 , H_2S e HCl , que serão posteriormente consumidas. No processo cometabólico, para que a transformação dos pesticidas ocorra, é necessária uma outra fonte de energia externa. Desta forma, o processo de biodegradação é influenciada por vários fatores, como temperatura, tipo de solo, pH, presença de oxigênio, outros aceptores de elétrons, presença de nutrientes, estrutura química da molécula e biodisponibilidade, assim como pelo número e variedade de degradadores da comunidade (ZHU *et al.*, 2010; KUMAR, 2011). Durante a degradação microbiana de um pesticida, o composto é oxidado e perde elétrons para umceptor final, sendo o oxigênio, considerado o principalceptor de elétrons durante esse processo. Entretanto, na ausência do oxigênio, outros aceptores podem ser utilizados, como o nitrato, o ferro e o sulfato que passam das suas formas oxidadas para reduzida (PEREIRA *et al.*, 2012). A Figura 4 demonstra o destino dos pesticidas após sua aplicação.

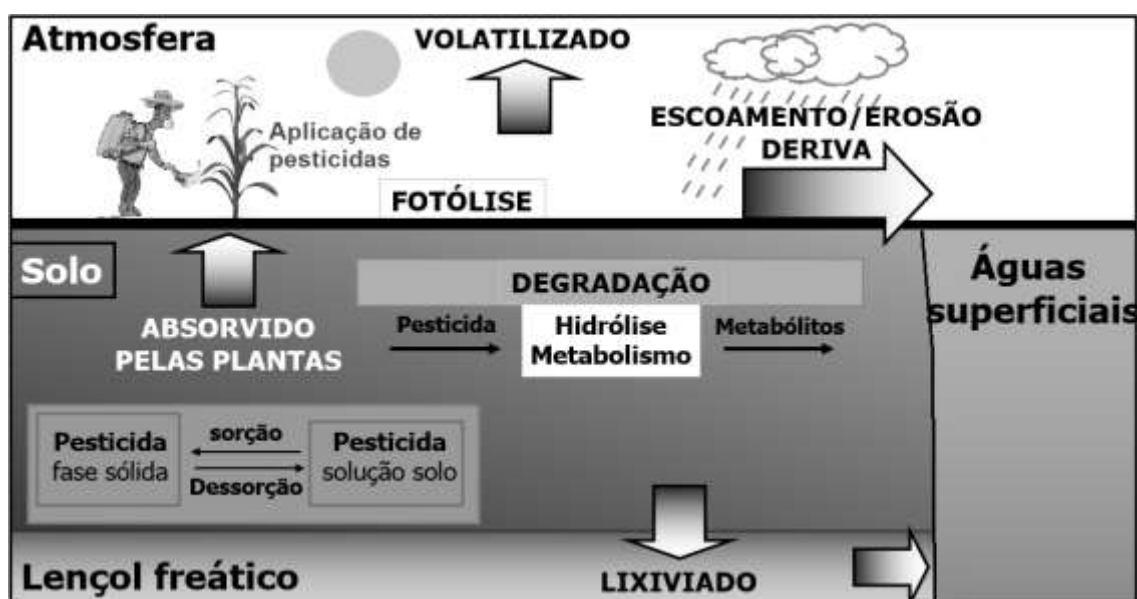


Figura 4. Comportamento do pesticida no solo após sua aplicação.
Fonte: Bortolozo (2014).

2.5. Adsorção como mecanismo de atenuação do impacto de pesticidas

A adsorção é um dos métodos de remoção mais utilizados de substâncias perigosas presentes em água contaminada (ZOLGHARNEIN *et al.*, 2011). Este fenómeno pode remover poluentes orgânicos solúveis e insolúveis, podendo ser pesticidas, fertilizantes, hidrocarbonetos, fenóis, plastificantes, bifenilos, detergentes, óleos, graxas, produtos farmacêuticos, etc (ALI *et al.*, 2012). O processo de adsorção é nada mais que o fenómeno de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Normalmente, a superfície do adsorvente atrai as moléculas para a zona interfacial pela existência de forças atrativas descompensadas.

Esse processo de transferência dos poluentes de uma fase para outra é realizado pela diferença de concentrações do adsorbato presente no fluido e a superfície do adsorvente. Quanto maior a superfície específica do adsorvente (sólidos porosos), maior será a eficiência da adsorção (Borba, 2006). A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como químicos, os quais podem atuar separadamente ou em conjunto. A adsorção física envolve forças de Van der Waals relativamente fracas, enquanto que a adsorção química ocorre interações químicas com transferência de elétrons, proporcionando desta forma, ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível.

Pesticidas ionizáveis podem existir em espécies neutras, carregado positivamente ou negativamente carregados (YANG *et al.*, 2004). No meio ambiente, a adsorção é um dos mais importantes mecanismos, pois imobiliza a molécula do pesticida, influenciando diretamente no processo de lixiviação e consequentemente na contaminação das águas superficiais e subterrâneas (RIBEIRO, *et al.*, 2007). A sorção e dessorção de pesticidas são reguladas principalmente pela presença da matéria orgânica, que é o agente responsável pela formação de frações “não extraíveis” de pesticidas, representando um importante caminho de dissipação do composto no solo (LAVORENTI *et al.*, 2003). Estudos com bioadsorventes são muito interessantes, pois além da geração de novas tecnologias e dar novos usos para materiais antes descartados, pode auxiliar a entender o comportamento desses poluentes no meio ambiente.

2.6. Pesticidas utilizados na área de estudo

2.6.1. Fluazifop-p-butil


O fluazifop-p-butil é um herbicida seletivo do grupo químico Aril oxi fenoxi propiônico, com formulação do tipo emulsão óleo em água. É utilizado para controle pós-emergência da aveia selvagem, cereais voluntários, e gramíneos anuais e perenes, colza, beterraba sacarina, beterrabas forrageiras, frutas com caroço, videiras, alfafa, plantas ornamentais, e outras colheitas de folhas largas. De acordo com Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR) é um produto altamente tóxico para o meio ambiente (Classe II) e altamente biocumulável em peixes.

O Fluazifop-p-butil tem baixa potencial de lixiviação, apresentando maior potencial de contaminação de águas superficiais (DORES *et al.*, 2001). A literatura apresenta variações no tempo de meia vida do produto no meio ambiente. Alguns estudos relatam que o tempo de meia vida de Fluazifop é de 15 dias (WSSA 1994), sendo convertido a forma ácida (fluazifop Acid), que podem ter persistência de menos de 1 semana (EXTOXNET, 1996). Entretanto, o produto comercial que é resultado da mistura entre o fluazifop-p-butyl + fomesafen, o “*Robust*”, demonstrou alta persistência no solo. Estudos conduzidos em argissolo vermelho-amarelo câmbico (PVAc) com cultivo de feijão em sistemas de plantio direto e convencional por Jakelaitis *et al.* (2006) permitiu que fosse encontrado resíduos de fluazifop após 72 dias após aplicação.

Investigações sobre o efeito de transição (persistência) do herbicida da mistura comercial normalmente utilizada para a cultura do feijão, fluazifop-p-butyl + fomesafen demonstrou que seu efeito residual pode chegar a mais de 150 dias após aplicação, afetando drasticamente as culturas subsequentes que não tem seu uso recomendado (MANCUSO, 2011). No meio ambiente a degradação do fluazifop-p-butil pode ocorrer inicialmente por hidrólise, seguido da degradação por microrganismos (NÈGRE *et al.*, 1988; NÈGRE *et al.*, 1993). Estudos realizados em condições controladas por Bordjiba *et al.* (2011) observou que fluazifop-p-butil pode ser degradado por espécies de bactéria gram-negativas chamadas *Aeromonas hydrophila*. Esta é uma bactéria heterotrófica encontrada em diversos ambientes, pois sobrevive

tanto em condições aeróbicas como anaeróbicas. O estudo microbiológico permitiu identificar que esta estirpe bacteriana foi capaz de usar o herbicida como fonte única de carbono. As propriedades físico-químicas do Fluazifop-p-butyl estão na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do Fluazifop-p-butyl

Informações	Pesticida Fluazifop-p-butyl	Estrutura Molecular
Grupo químico	Aril oxi fenoxi propiônico	
Classe	Herbicida	
Classif. toxicológica	II	
Fórmula empírica	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO ₄	
Massa molec. (g mol ⁻¹)	383,36	
S _w H ₂ O (mg L ⁻¹)	0,93	
Log (K _{ow})	4,5	
K _{oc} (mL g ⁻¹)	5.700	

Fonte: IUPAC (2014)

2.6.2. Lactofen

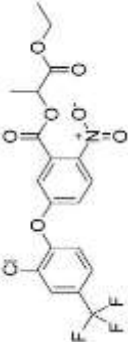
O Lactofen é outro herbicida do grupo químico Éter difenílico, com formulação do tipo concentrado emulsionável. É utilizado para controlar plantas daninhas de folhas largas na cultura de soja em pós-emergência, feijão entre outras culturas. Este pesticida é de uso restrito e está na *Agência de Proteção Ambiental* (EPA) com extrema toxicidade (classe I). Lactofen atende aos critérios de um composto com potencial carcinogênico para seres humanos baseado em diversos estudos que demonstraram que o fígado e nos rins são órgãos alvos para este pesticida.

Observou-se aumento do peso absoluto do fígado em ratos do sexo masculino expostos durante 78 semanas. Além disso, outros efeitos colaterais como a disfunção renal, diminuição dos níveis de hemoglobina, de hematócitos e as contagens de glóbulos vermelhos no sangue foram detectados em estudos de 1 ano em cães (EXTOXNET, 1996). Segundo a Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR), com base nos critérios de classificação do EPA, há estudos suficientes para que o lactofen seja incluído na lista de pesticidas com potencial de

carcinogenicidade, problemas hepáticos, renais e hematológicos. O Lactofen tem K_{ow} alto, podendo ser muito tóxico para peixes e invertebrados. O tempo de meia-vida varia de 1 a 7 dias, possui baixa degradabilidade por hidrólise e fotólise e alta degradabilidade microbiana (EXTOXNET 1996). A aplicação do lactofen em solo argiloso e condições anerbicas, demonstrou que o processo de degradação ocorreu em aproximadamente 30 dias (LIANG *et al.*, 2010).

A baixa solubilidade em água faz com que o lactofen seja adsorvido ao sedimento e a matéria orgânica, ao invés de ficar dissolvido na solução do solo. Essa adsorção pode reduzir a toxicidade do pesticida, atenuando a ação do pesticida no meio ambiente (EMBRAPA, 2006). Estudos realizados por Dia *et al.* (2009), demonstraram que o lactofen é degradado principalmente por microorganismos, tanto em condições aeróbias como anaeróbias. Todavia, em função desta alta capacidade de formar resíduos ligados Dia *et al.* (2009) afirma que é necessário estudar com mais intensamente o comportamento do pesticida no meio ambiente. As propriedades físico-químicas do Lactofen estão na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do Lactofen

Tabela 1.1: Propriedades físico-químicas do Lactofen.		
Informações	Pesticida Lactofen	Estrutura Molecular
Grupo químico	Éter difenílico	
Classe	Herbicida	
Classif. toxicológica	I	
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ NO ₇	
Massa molec. (g mol ⁻¹)	461,8	
S _w . H ₂ O (mg L ⁻¹)	0,5	
Log (k _{ow})	5	
K _{oc} (mL g ⁻¹)	10000	
Fonte: IUPAC (2014)		

2.6.3. Lambdacialotrina

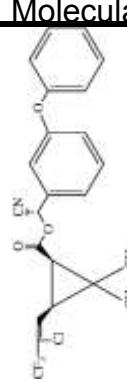
O pesticida lambda-cialotrina é uma mistura de dois isômeros da cialotrina (ARAÚJO, 2005). É um inseticida pertencente ao grupo dos piretróides, com

formulação em suspensão. O inseticida pode ser usado para o controle de um amplo espectro de pragas, por exemplo, pulgões, besouros colorado, tripes, larvas de Lepidópteros larvas de Coleópteros, etc. Além do uso na agricultura, a lambda-cialotrina é utilizada na saúde pública e animal, para o controle de um amplo espectro de insetos como carrapatos, baratas, moscas e mosquitos devido a sua ação residual em superfícies inertes. Resíduos da lambda-cialotrina também podem ser encontrados em produtos ricos em gordura, como o leite e o óleo de soja. Isso ocorre porque a lambda-cialotrina é uma substância lipossolúvel (MUCCIO, DI *et al.*, 1997). O lambdacialotrina apresenta meia-vida no solo variando de 1 a 6 semanas, alta toxicidade para peixes e invertebrados aquáticos, devido ao seu elevado coeficiente de partição-octanol-água (K_{ow}).

É um composto que atua na membrana nervosa, bloqueando os canais de sódio, interrompendo a transmissão dos impulsos nervosos e promovendo a perda do controle muscular e a morte (BARBOSA *et al.*, 2005). Cabrera *et al.* (2008), estudando o risco de contaminação de águas por pesticidas, constataram que o lambdacialotrina por apresentar baixa mobilidade no perfil do solo tem potencial de contaminação de águas superficiais. Tal potencial de contaminação é favorecido pela sua capacidade de adsorção ao sedimento e a matéria orgânica. Dores *et al.* (2008) investigaram este inseticida em águas superficiais na bacia do rio Miranda, no Pantanal Mato-Grossense, encontrando valores de 9,6 µg/kg.

Estudos realizados em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí em Santa Catarina revelaram a presença deste pesticida provavelmente ocasionada pelo transporte via escoamento superficial associado ao sedimento (PINHEIRO *et al.*, 2010). O elevado valor de K_{oc} do lambdacialotrina não permite a lixiviação, mas favorece as contaminações acidentais por lavagem de tanques e embalagens no córrego e via transporte escoamento superficial (FILIZOLA *et al.*, 2002). As propriedades físico-químicas do lambdacialotrina estão na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do Lambdacialotrina

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do Lambda-cialotrina		
Informações	Pesticida	Estrutura
	Lambdacialotrina	Molecular
Grupo químico	Piretróides	
Classe	Inseticida	
Classif. toxicológica	III	
Fórmula empírica	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃	
Massa molec. (g mol ⁻¹)	449,85	
S _w . H ₂ O (mg L ⁻¹)	0,005	
Log (k _{ow})	6,9	
K _{oc} (mL g ⁻¹)	157.000	
Fonte: IUPAC (2014)		

2.6.4. Clorpirifós

O clorpirifós é um inseticida do grupo químico dos organofosforados com formulação do tipo concentrado emulsionável. Este inseticida é altamente tóxico e amplamente usado no mundo e extremamente perigoso para meio ambiente (AGUDELO C *et al.*, 2012), sendo utilizado em diversas culturas entre as quais milho, soja, trigo, sorgo, feijão, café, algodão, citros, maçã, banana, batata, cenoura, repolho, tomate, couve e fumo. Também pode ser usado para controle de pragas domésticas (Blattellidae, Muscidae, Isoptera), mosquitos (larvas e adultos) e em biotérios.

O uso para controle de pragas urbanas tem causado grande preocupação com a exposição aos seres humanos. Esse pesticida é um inibidor da acetilcolinesterase e provoca a morte de insetos com potencial para prejudicar uma ampla gama de espécies já que a acetilcolinesterase está presente em todos os vertebrados (SOGORB *et al.*, 2004). Devido à elevada lipossolubilidade, o clorpirifós é absorvido pelo organismo, especialmente pela pele, além de membranas mucosas e pela via respiratória, podendo também ser absorvido pelo trato gastrointestinal, normalmente, ocorre intoxicações acidentais, suicídios e homicídios (PENA *et al.*, 2003).

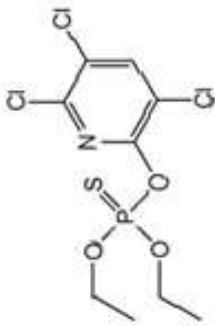
Estudos demonstraram que a exposição ao clorpirifós desenvolvidos no Columbia Center for Children's Environmental Health está associada a problemas de desenvolvimento neurológico aos 3 anos de idade, além de problemas como defeitos

de nascimento, baixo peso ao nascer, menor circunferência da cabeça, distúrbios do sistema nervoso e anormalidades do sistema imunológico (RAUH *et al.*, 2011). Clorpirifós pode persistir no solo durante um período de 60-120 dias, tem uma solubilidade muito baixa em água sendo solúvel na maior parte dos solventes orgânicos (SINGH *et al.*, 2006).

Outro aspecto de grande relevância para o Clorpirifós é que a degradação do mesmo gera um subproduto denominado 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP). Alguns estudos têm revelado que o TCP é conhecido pela sua atividade antimicrobiana, podendo desta forma, inibir a proliferação de microrganismos que degradada a molécula inicial do Clorpirifós (COPPOLA *et al.*, 2007).

Na Califórnia, EUA, a detecção generalizada de Clorpirifós em águas superficiais e toxicidade associada aos macros invertebrados aquáticos como *Ceriodaphnia dubia*, determinou a reabilitação da qualidade de 25 corpos da água superficiais. Tal comportamento, fez com o clorpirifós fosse colocado em reavaliação pelo Califórnia Department of Pesticide Regulation (CDPR) para mitigar os problemas (SULLIVAN *et al.*, 2007). As propriedades físico-químicas do Clorpirifós estão na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas do Clorpirifós

Informações	Pesticida Clorpirifós	Estrutura Molecular
Grupo químico	Organofosforados	
Classe	Inseticida	
Classif. toxicológica	II	
Fórmula empírica	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	
Massa molec. (g mol ⁻¹)	350,89	
S _w . H ₂ O (mg L ⁻¹)	1,05	
Log (k _{ow})	4,7	
K _{oc} (mL g ⁻¹)	8.151	

2.6.5. Atrazina

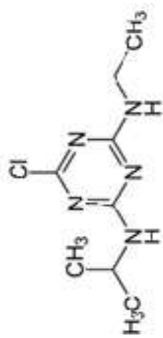
A atrazina é um dos herbicidas aplicados em pré-emergência que pertence ao grupo químico das Triazinas com formulação do tipo Suspensão Concentrada. Este herbicida está entre uns dos mais utilizado no mundo, sendo caracterizada pela sua alta persistência no meio ambiente e capacidade de interferir no sistema neuroendócrino e reprodutivo e apresentar potencial carcinogênico (COELHO *et al.*, 2012). A exposição a atrazina e seus subprodutos tem mostrado uma forte relação com anomalias pré-natais na população em geral, nascimentos prematuros, abortos espontâneos, interferência no ciclo menstrual e redução da fertilidade (CARMO *et al.*, 2013). No Brasil a atrazina é intensamente utilizada no controle de plantas invasoras nas culturas de milho, soja e cana-de-açúcar.

A atrazina pode ser fortemente adsorvida nos solos que apresentaram maiores teores de carbono, indicando que a fração orgânica é o principal sorbente de atrazina no solo (DICK *et al.*, 2011). A interação entre o pesticida atrazina e a matéria orgânica do solo é influenciada pelo pH do meio, que está diretamente ligado a ionização destas moléculas. Assim, quanto menor o pH do sistema solo maior será a probabilidade que a interação via troca iônica ocorra entre a atrazina e os grupos ácidos nas substâncias húmicas do solo (JAVARONI *et al.*, 1999). A degradação deste herbicida é governada pela hidrólise e pela ação de microrganismos no solo, sendo que a hidrólise ocorre mais rapidamente em ambientes fortemente ácidos ou básicos e mais lentamente em pH neutro (UETA *et al.*, 1989; FREIRE *et al.*, 2004). Segundo Peixoto *et al.* (2000) a atrazina pode ser degradada por hidrólise do carbono na posição 2 do anel heterocíclico da molécula, pela N-dealquilação das cadeias laterais, e pela clivagem do anel heterocíclico da molécula, sendo a N-dealquilação e a clivagem são processos biológicos de degradação subsequentes à hidrólise. Todavia, alguns estudos sugerem que a biodegradação é um dos mecanismos mais eficientes pela eliminação da atrazina do solo (SORENSEN *et al.*, 199; BESSE-HOGGAN *et al.*, 2009). Mesmo apresentando degradação por hidrólise e microbiana a intensidade de uso da atrazina torna esse herbicida um potencial poluidor se águas subterrâneas e superficiais. Este herbicida tem sido encontrado nos EUA e na Europa em mananciais em concentração variando de 2,9 a 89 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (COELHO *et al.*, 2012).

A atrazina apresenta solubilidade moderada em água, moderada adsorção à matéria orgânica e argila, elevada persistência em solos, hidrólise lenta e facilidade de transporte via escoamento superficial (EMI *et al.*, 2000; MARIA *et al.*, 2013). Assim ela tem sido encontrada em diversos compartimentos ambientais, como águas subterrâneas, águas superficiais, chuvas e água de neblina, e seu tempo de meia vida tem sido estimado entre 1,5 a 5 anos (HENRIQUE *et al.*, 2003). Segundo Nakagawa *et al.* (1996) verificou se em estudos realizados no Brasil a formação de 61% e 82% de resíduos ligados do herbicida atrazina, 400 dias após a aplicação em Gleissolo Húmico e Latossolo Vermelho-Escuro.

Estudos de campo realizados com o herbicida atrazina em época seca, demonstraram que após 90 dias da aplicação o mesmo foi encontrado a 50 cm de profundidade. Sua concentração no escoamento superficial encontrou-se principalmente na fase líquida, com um percentual menor adsorvido nas partículas erodidas (CORREIA; LANGENBACH, 2006). Os autores reforçam que em função do potencial de poluição, esse não deve ser aplicado quando houver previsão de chuvas. As propriedades físico-químicas do Atrazina estão na Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades físico-químicas da Atrazina

Informações	Atrazina Triazina	Estrutura Molecular
Grupo químico	Triazina	
Classe	Herbicida	
Classif. Toxicológica	III	
Fórmula empírica	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	
Massa molec. (g mol ⁻¹)	215,68	
Solub. H ₂ O (mg L ⁻¹)	35	
Log (k _{ow})	2,7	
K _{oc} (mL g ⁻¹)	100	
Fonte: IUPAC (2014)		

2.7. Campo hidrófilo de altitude

Diversas medidas ambientais no mundo têm sido estabelecidas para reduzir os impactos da poluição difusa de áreas agrícolas. Os governos do Reino Unido e da União Européia por exemplo, tem incentivado o uso de áreas úmidas (Turfas) para

melhorar a qualidade dos recursos hídricos no meio rural por meio de incentivos financeiros para os proprietários rurais recuperarem áreas úmidas degradadas próximas de áreas agrícolas ao seu estado natural inicial (Hansson *et al.*, 2005; Meissner *et al.*, 2007). Em escala global esse ecossistema vem assumindo maior importância na agenda científica e política nos últimos anos (Maltby *et al.*, 2011) por ser um dos mais valiosos recursos por unidade de área, proporcionando inúmeros serviços ecossistêmicos, incluindo principalmente a função de sumidouro de poluentes provenientes de bacias agrícolas (ZEDLER *et al.*, 2005).

Dentro deste contexto, a mesma linha de pensamento pode ser seguida para os CHA. Esses ambientes normalmente estão situados em altitudes superiores a 800 m, caracterizado pela presença de solos hidromórficos sob vegetação estepe hidrófila (BONNET *et al.*, 2009). Tais ambientes são de extrema importância por apresentar grande diversidade biológica, armazenar de água, estocar carbono na forma estável, regular os fluxos hídricos, promover a recarga de aquíferos subterrâneos, a purificação da água e estabilidade climática (BEATRIZ *et al.*, 2007; KOZERA, 2008; SOUZA *et al.*, 2009). De acordo com a Resolução Conjunta IBAMA/SEMA/IAP nº 005, (2008), os solos que ocorrem em condições de hidromorfismo apresentam dentro de 50 (cinquenta) centímetros a partir da superfície, cores acinzentadas, azuladas ou esverdeadas e/ou cores pretas resultantes do acúmulo de matéria orgânica. Segundo a Resolução Conjunta IBAMA/SEMA/IAP nº 005, (2008) essas áreas podem ser definidas como:

“As áreas úmidas são ecossistemas frágeis, de alta complexidade ecológica, importantes para o processo de estabilidade ambiental e manutenção da biodiversidade, que, por estarem em relevos planos ou abaciados, se encontram frequentemente com elevados níveis de saturação hídrica, situação essa que determina uma elevada capacidade de fixação de carbono que, por sua vez, resulta numa alta capacidade de retenção de água e de íons no solo, aumentando a capacidade de filtragem das águas e de regularização da vazão dos rios.”

Os CHA realizam ainda permutas diretas com ambientes lindeiros através de processos como a migração de fauna, dispersão de espécies vegetais e transporte de sedimentos, nutrientes e pesticidas por meio de vento e fluxos hidrológicos superficiais e sub-superficiais (BEATRIZ *et al.*, 2007). Os CHA são também conhecidos popularmente como “banhados”, ou ainda como “turfeiras”, e tem como característica

principal predominante o acúmulo no sedimento de matéria orgânica vegetal como a celulose, lignina e outras substâncias com estrutura química cíclica de difícil degradação, que são facilmente humificadas devido as condições anaeróbias pelo excesso de água e reações ácidas (COSTA *et al.*, 2003).

A importância no ciclo global do carbono desses ambientes é claramente evidenciada, já que estes representam apenas cerca de 3 a 4 % dos solos do planeta, armazenando todavia, aproximadamente 28 % do carbono estocado nesse recurso natural (Ye *et al.* 2012; SILVA *et al.*, 2013). O depósito de material orgânico nesse ambiente é um desequilíbrio entre o acúmulo e a decomposição de resíduos vegetais, ocorrendo com maior frequência na América do Norte (43,5 %) seguida pela Ásia (28 %) e Europa (24 %). O Hemisfério Sul abriga menos de 5 % das desses solos orgânicos, sendo que o Brasil apresenta uma área de pelo menos 35 mil km² (FRANCISCO *et al.*, 2014).

Segundo a Sociedade Brasileira de Solos (SBCS), estes solos que ocorrem sob condições de hidromorfia e que apresentam teores de carbono orgânico que ultrapassam 80 g kg⁻¹ de solo são denominados Organossolos (SANTOS *et al.*, 2006). Levantamentos realizados na região dos Campos Gerais no Paraná indicam que em condições de convergência hídrica ou sobre cones de dejeção há predominância de Organossolo Háptico predomina nos campos hidrófilos (KOZERA *et al.*, 2012). Esta classe de solo tem sua gênese originada a partir materiais formados quase que exclusivamente de uma grande diversidade de espécies vegetais, fato este que influenciam de maneira efetiva em suas características morfológicas, físico-químicas, hídricas (ANJOS *et al.*, 2008). A presença quase que constante do nível do freático próximo da superfície em boa parte do ano e a ausência de oxigênio no perfil do solo (condições anaeróbias) restringe a mineralização da matéria orgânica favorecendo o imenso acúmulo desses compostos complexos, ricos em carbono (SANTOS, *et al.*, 2006; SÁ, 2007), fornecido por diferentes espécies vegetais tais como *Sphagnum* spp. e herbáceas associadas (RIZZINI, 1997).

Os Organossolos presentes nos campos hidrófilos são ambientes frequentemente muito ácidos, com alta capacidade de troca de cátions e baixa saturação por bases, com esporádica ocorrência de saturação média ou alta (SANTOS *et al.*, 2006; VALLADARES *et al.*, 2008), alta saturação de alumínio trocável, entre outras características que estão diretamente relacionadas com a drenagem ineficiente. Segundo Scheer *et al.* (2011) a alta capacidade de troca catiônica (CTC)

e a acidez evidencia que a maior parte das cargas negativas é proveniente de compostos orgânicos. Algumas espécies de plantas como o *Sphagnum* contribuem para a redução do pH do solo através de trocas catiônica dos polímeros de ácidos poliurônicos (CLYMO *et al.*, 1984). A produção de ácidos orgânicos é estimulada por microrganismo que metabolizam esses compostos.

Nesta condição ácida o nitrogênio orgânico pode ser convertido por bactérias nitrificantes para as formas solúveis como NH_4^+ (amônio) e NO_3^- (nitrato). A variação do nível do freático também traz mudanças no comportamento de solos orgânicos provocando variações na química da superfície alterando a disponibilidade de nutrientes para as plantas (AERTS *et al.*, 2006). A presença de oxigênio nos campos hidrófilos varia em função do nível do freático, que em condições de rebaixamento resulta na decomposição do material orgânico pela despolimerização e oxidação de moléculas grandes (carboidratos, lipídios e proteínas) em moléculas menores (ácidos carboxílicos, aminoácidos e CO_2). Durante esse processo os elementos ligados que estão na forma orgânica (C, N, S e P) são convertidos para a forma mineral (CO_2 , CH_4 , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2S) (ZECH *et al.*, 1994; STEVENSON *et al.*, 1999).

No caso do nitrogênio, o rebaixamento do nível do freático provoca remineralização e nitrificação do nitrogênio orgânico podendo aumentar as concentrações de NO_3^- na água intersticial de turfeiras nas camadas exposta ao oxigênio (FARQUHARSON *et al.*, 2007; URBANOVÁ *et al.*, 2011). Pode haver também a transformação de NH_4^+ em NO_3^- por bactérias quimioautotróficas (GRANLI *et al.*, 1994). Desta forma, o NO_3^- pode ser produzido também nas zonas de transição (aeróbias e anaeróbias) que antes apresentava a predominância do íon amônio (NH_4^+), que passam a ser convertidos em NO_3^- . Todavia, o tanto o NO_3^- de origem autóctone quanto alóctone pode ser consumido por microrganismos anaeróbios facultativos e obrigatórios como eletroceptores na fosforilação oxidativa da sua cadeia respiratória (BARTLETT *et al.*, 1993). A Figura 5 demonstra o comportamento do nitrogênio em solos hidromórficos.

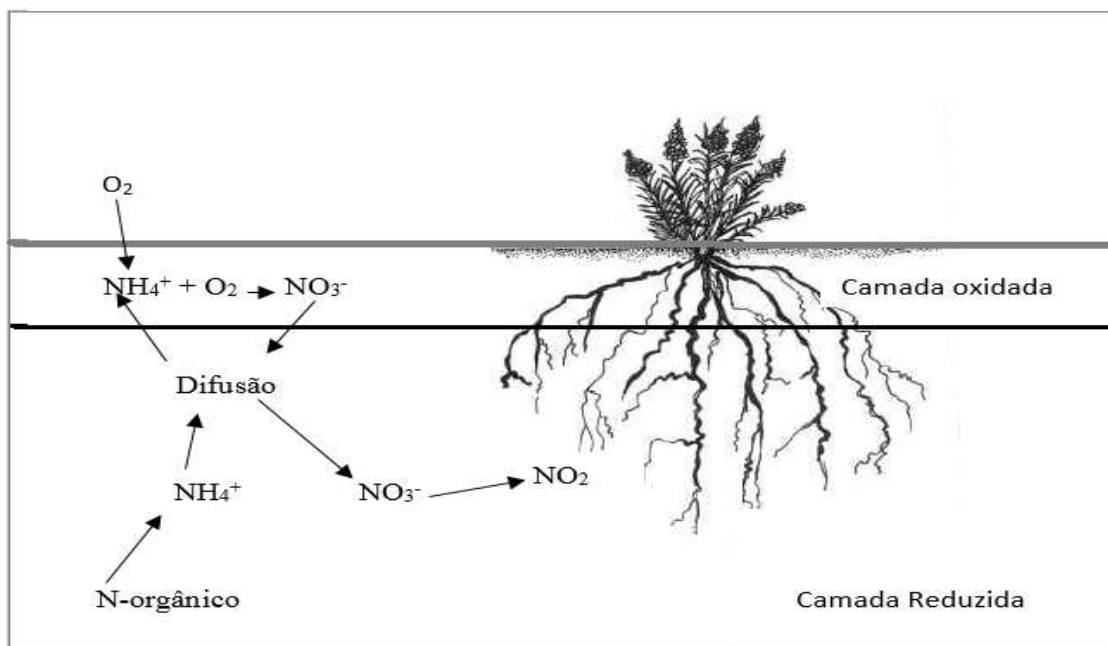


Figura 5. Dinâmica de nitrogênio em solos inundados.

Fonte: Adaptado de PATRICK & READDY (1978)

O fósforo é afetado indiretamente em função da solubilidade de íons metálicos por meio das ligações formadas (Brady e Weil 2010), que pode variar em função do nível do freático. No solo este elemento ocorre nas formas orgânica e inorgânica, sendo a primeira liberada lentamente para a solução enquanto a segunda é constituída de frações solúveis em função das características as do meio (MACHADO, 1985). Em o pode ser proveniente da hidrólise dos fosfatos de ferro e de alumínio, da fração argila ou de hidróxidos de Fe^{3+} e de Al^{3+} e pela redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} com liberação do fósforo adsorvido (VELLOSO *et al.*, 1993). Todavia diversos estudo tem apontado que em ambientes com tamanha diversidade, qualquer input de nutriente (NO_3^- e Fosfatos) assim como poluentes orgânicos como pesticidas, são degradados ou assimilados por microorganismos e plantas como substrato.

Todas essas condições podem fazer dos campos hidrófilos ferramentas naturais para sumidouros para reduzir o impacto de poluentes provenientes de fontes difusas da agricultura. Diversos estudo tem demonstrado que a dinâmica dos pesticidas no meio ambiente está diretamente relacionada com acúmulo de carbono orgânico no solo (RIBEIRO *et al.*, 2007; MARIA, 2008; MILHOME *et al.*, 2009; SABBAGH *et al.*, 2013). O alto teor de carbono orgânico no campo hidrófilo é uma propriedade que pode favorecer a retenção de pesticidas hidrofóbicos que apresentam altos valores de coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (Koc) (REICHENBERGER *et al.*, 2007;

ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008), enquanto que pesticidas mais polares sofre transformações através da hidrólise, metilação, clivagem ou microbiana (ANDREU *et al.*, 2004). A ligação entre os pesticidas e o carbono orgânico é formado por meio de pontes de hidrogênio, troca catiônica, entre outras formas (NAKAGAWA *et al.*, 2000).

Uma das mais importantes formas de atenuação de pesticidas por este ambiente extremamente complexo é a degradação microbiana. Diversos microorganismos do solo filogeneticamente distintos tem sido reportado pela sua capacidade de degradar poluentes orgânicos tanto por co-metabolismo como por mineralização (CHISHTI *et al.*, 2013; CYCON *et al.*, 2013). O campo hidrófilo de altitude pode apresentar uma grande variedade de microorganismos (aeróbios e anaeróbios), especialmente fungos e bactérias em função da sua complexidade ambiental. Uma área úmida com presença de Sphagnum e pH variando de 3 a 5 foi estudada na região de Tomsk na Sibéria para realizar a caracterização das populações bacteriana. O estudo apresentou uma grande diversidade formado de grupos filiados principalmente com o Ácido-bactéria, Alphaproteobacteria, Verrucomicrobia, actinobactérias, Deltaproteobacteria, Chloroflexi e Planctomycetes (DEDYSH *et al.*, 2006). Estudos também tem demonstrado que diversas espécies vegetais podem atenuar o efeito dos poluentes orgânicos por meio de absorção ou até mesmo pela degradação química e biológica em função condições presentes na zona radicular pela liberação de exsudatos (NOLLA *et al.*, 2007).

A importancia desses ambientes tem sido demonstrada a nível internacional, como já estabelecido na Comunidade Européia (CE) por meio da Instrução Diretiva de 1992 e na Espanha por meio de Decreto Real (SILVA *et al.*, 2009). Apesar da sua importancia e das funcionalidades proporcionadas pelas condições de hidromorfia, muitos desses ambientes são drenados para o uso agrícola, provocando a aceleração da decomposição do material orgânico, acarretando um processo denominado de subsidência. A subsidência é o processo de degradação da matéria orgânica pelo rebaixamento do nível do freático que expõe o material orgânico a um ambiente oxidado promovendo a degradação por oxidação e por microorganismos heterotróficos aeróbios (EBELING *et al.*, 2013).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Area de estudo

A área de estudo (campo hidrófilo de altitude) possui 6,0 ha, é ocupada por nascentes do rio Cara-Cará, pertencente à bacia do rio Tibagi, e está localizada no município de Ponta Grossa, PR, nas coordenadas 25°09'08'' S e 50°05'16'' O (Figura 6).

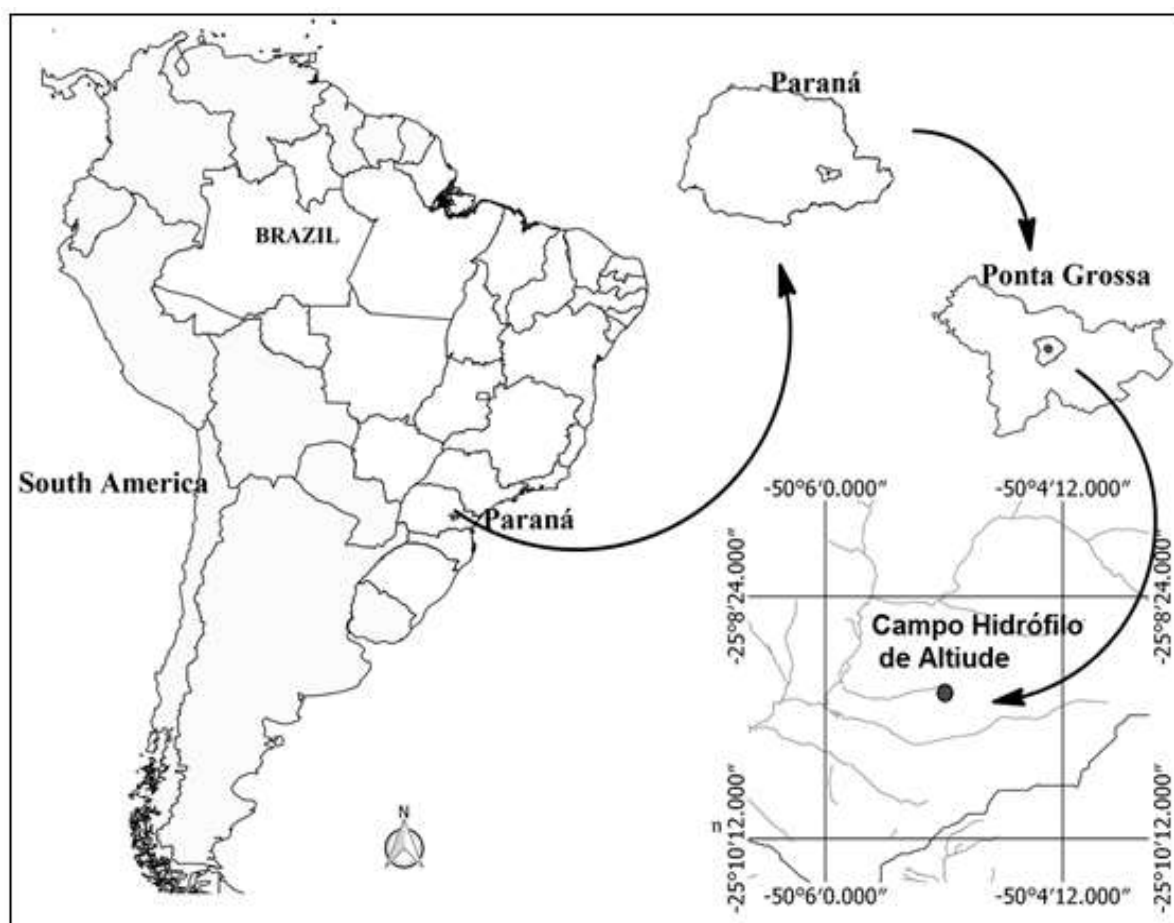


Figura 6. Localização do campo hidrófilo de altitude, Ponta Grossa-PR
Fonte: Bortolozo, (2014)

A bacia do rio Cara-Cará está situada no Segundo Planalto Paranaense, a 860 metros de altitude, sendo desta forma, embasada por rochas sedimentares do Paleozoico oriundas da Formação Furnas, Formação Ponta Grossa e sedimentos quaternários, Grupo Parana (Figura 7). Na margem esquerda das nascentes do Rio Cará- Cará, encontra-se a Formação Furnas, enquanto que na porção sudeste e noroeste da bacia, ocorre a formação Ponta Grossa. Além disso, na foz do Rio Cará-

Cará ocorre deposição fluvial de sedimentos quaternários como areia, siltes e cascalhos (MINEROPAR, 2005). A predominância de rochas sedimentares com intrusões de diabásio, definem o traçado dos rios nesse local (OLIVEIRA; SCHMUTZLER, 2001). Na formação Ponta Grossa predominam Latossolo vermelho-escuros, enquanto na formação Furnas predominam Litossolos, Latossolos escuros e cambissolos.

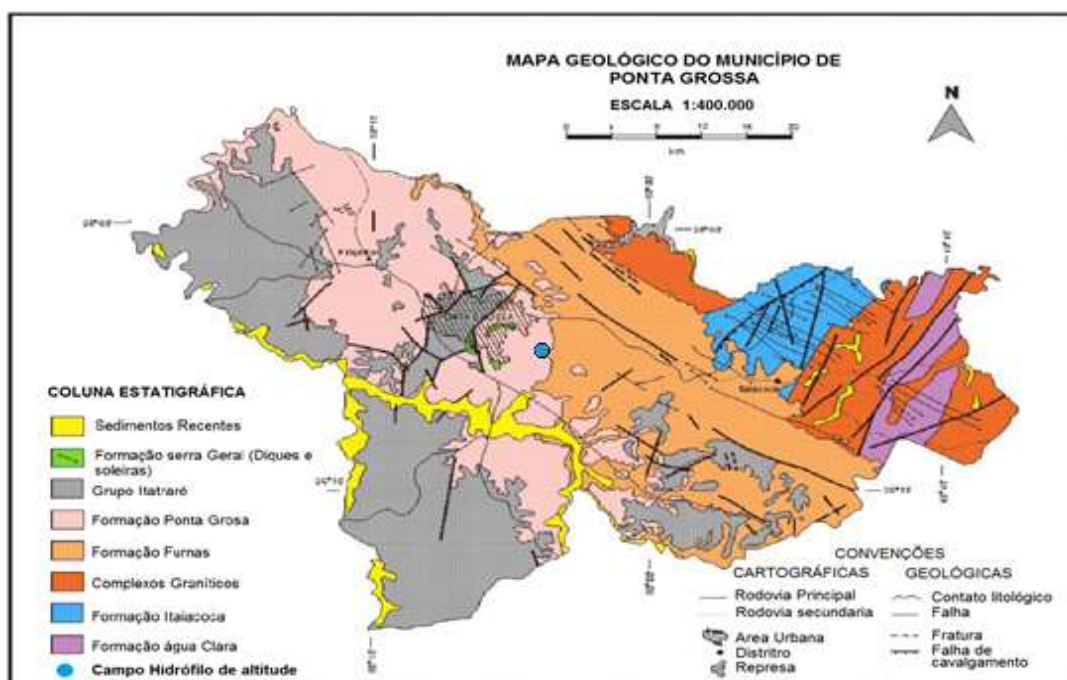


Figura 7. Mapa Geológico do Município de Ponta Grossa. Fonte: Pereira (2002)
Fonte: Pereira (2002).

O rio Cará-Cará apresenta uma rede de drenagem densa, onde ocorrem processos de erosão e o transporte de sedimentos de áreas mais elevadas para planícies à jusante da bacia. (GODOY et al, 1994)

O clima é do tipo Cfb, temperado, com temperatura média no mês mais frio abaixo dos 18° C, com verões frescos, temperatura média no mês mais quente abaixo de 22° C e sem estação seca definida (CAVIGLIONE *et al.* 2000), sendo a precipitação anual de 1668,5 mm (WREGGE *et al.*, 2011). A vegetação regional é classificada como Estepe Gramíneo-Lenhosa (IBGE, 2004b), sendo que os estudos foram direcionados exclusivamente à vegetação hidrófila da nascente. O entorno do campo hidrófilo de altitude vem sendo utilizado por arrendatários para produção em um sistema de rotação de culturas com milho, feijão, trigo, soja e aveia.

A representação gráfica do relevo do campo hidrófilo de altitude, foi obtida com uso de uma Estação Total Leica série TPS 705, classe de precisão de 5", sendo o intervalo entre as curvas de nível de 0,50 m (Figura 8). Posteriormente foi efetuado um levantamento de solos detalhado, obtendo-se especialmente variações das espessuras do volume hístico (conjunto de horizontes hísticos) e profundidades dos horizontes minerais de subsuperfície (Cg), necessários à classificação pedológica. Foram identificadas duas classes: Organossolo Háplico Sáprico térreo e Organossolo Háplico Sáprico típico, volumes essencialmente hidromórficos constituídos por horizontes hísticos "H", os quais são próprios de ambientes com excesso de água (SANTOS *et al.* 2006).

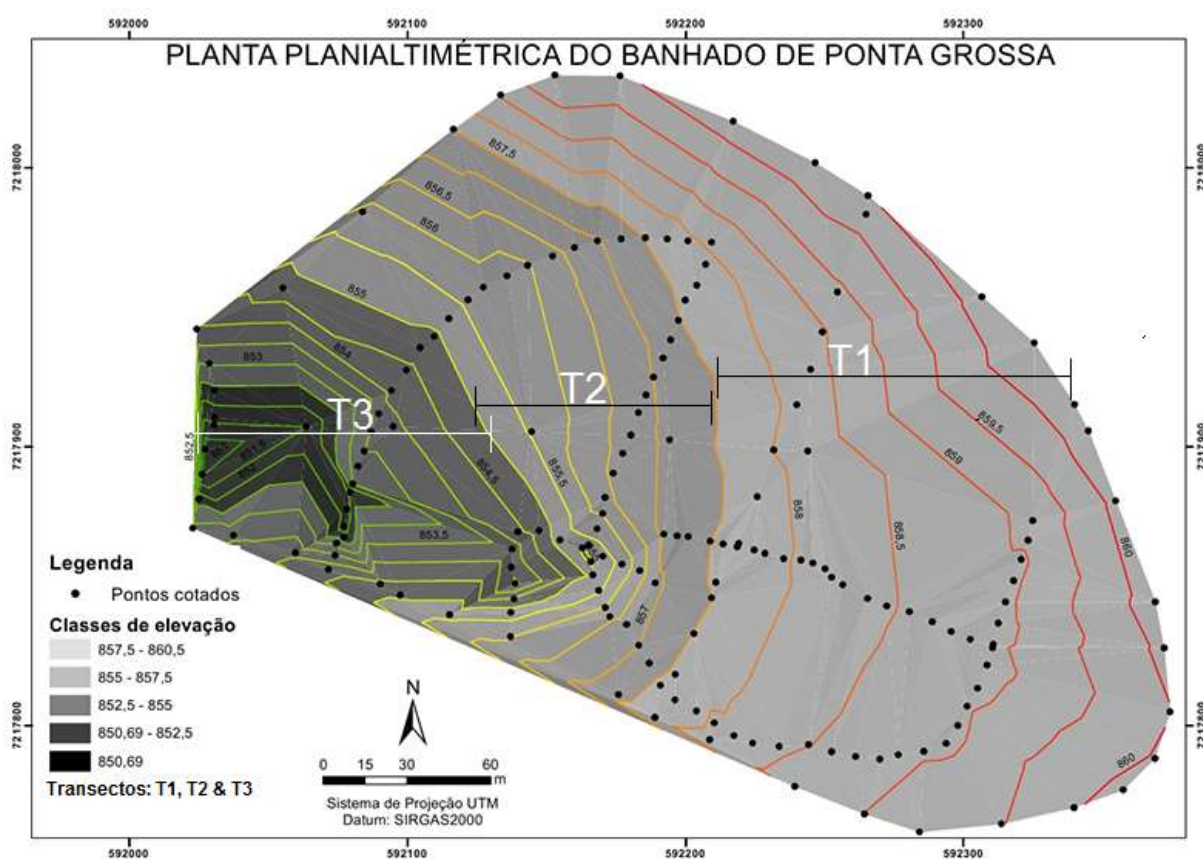


Figura 8. Mapa hipsométrico do Campo hidrófilo de altitude, Embrapa, Ponta Grossa-PR. O transectos são representados por T1, T2 e T3.

3.2. Levantamento dos pesticidas

A escolha dos pesticidas para a realização da pesquisa foi determinada com base em “levantamentos informais” sobre o uso e ocupação agrícola (Figura 9) por produtores que utilizam a encosta no entorno do campo hidrófilo de altitude produção agrícola. A partir da realização dos “levantamentos informais”, foi realizada a compra dos padrões analíticos dos pesticidas Fluazifop-p-butil, Lactofen, Lambdacialotrina, Clorpirifós e Atrazina foram adquiridos junto da empresa Sigma Aldrich, com pureza superior a 96,7%.

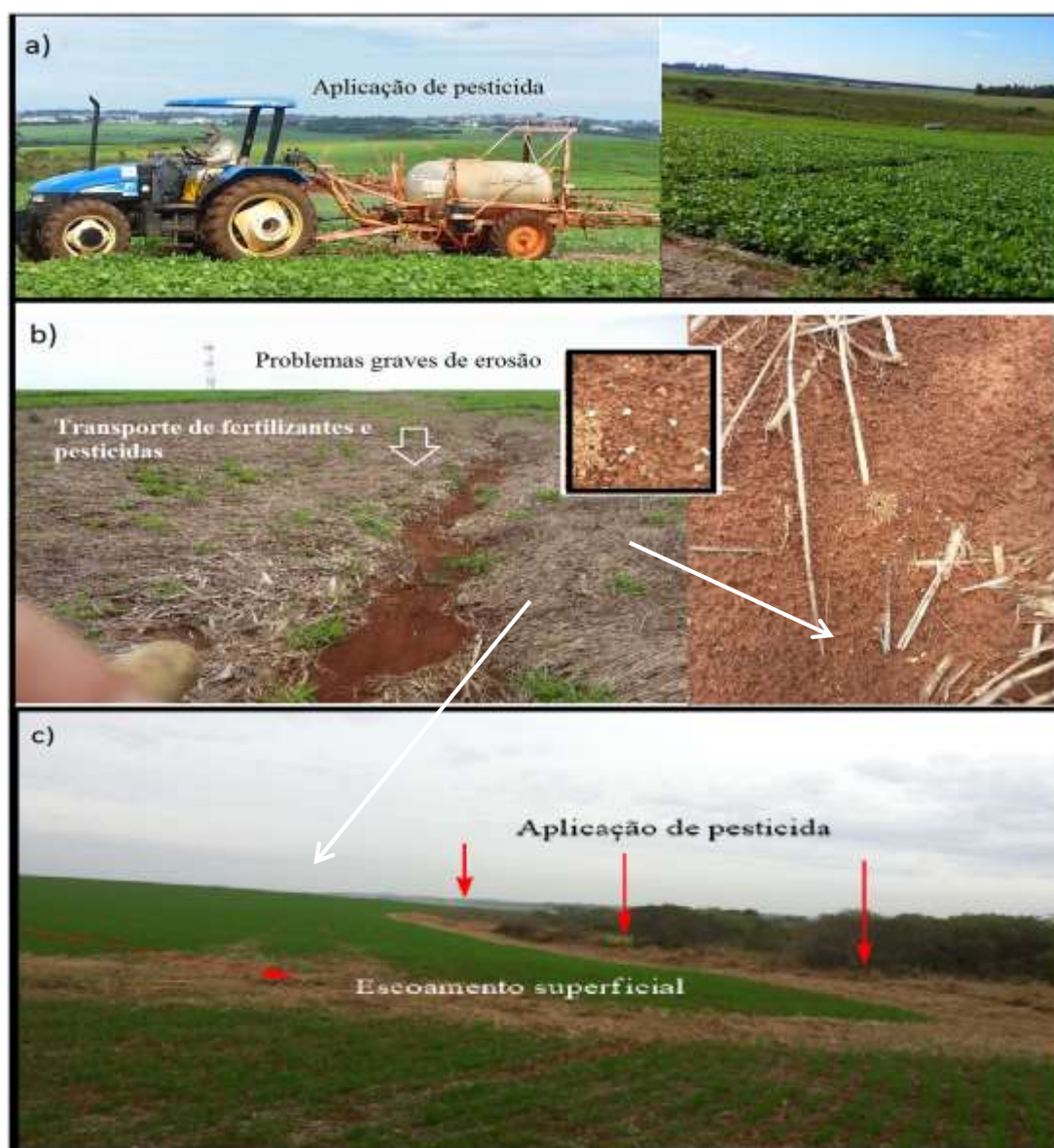


Figura 9. Uso e ocupação agrícola no entorno do Campo Hidrófilo de Altitude. Em (a) demonstra a aplicação tratorizada de pesticidas; (b) demonstra processo de erosão e transporte de agroquímicos via escoamento superficial; e (c) demonstra a aplicação de pesticidas. Fonte Bortolozo, (2013).

3.3. Etapas estabelecidas para a realização da pesquisa e análises laboratoriais

Para a realização da pesquisa, o projeto foi dividido em 3 etapas principais (Figura 10 e 11), sendo: a) Monitoramento de pesticidas no campo hidrófilo de altitude por meio de amostragem de água e solo, realizada logo após a aplicação na cultura e ocorrência de primeiras chuvas; b) Aplicação (simulação) de pesticidas em 3 parcelas experimentais instaladas no transecto 1 do campo hidrófilo de altitude, de tamanho 2 x 2 metros, com amostragem de água e solo realizadas durante o período de 30 dias a cada 7 dias; c) Ensaios de remoção de pesticidas de amostras de água com uso de bioissorventes naturais na Universidade de Lisboa, em Portugal e na Universitat de Girona na Espanha; d) uma breve descrição das análises relativas ao solo; e e) análises relativas as amostras de água coletadas no campo hidrófilo de altitude

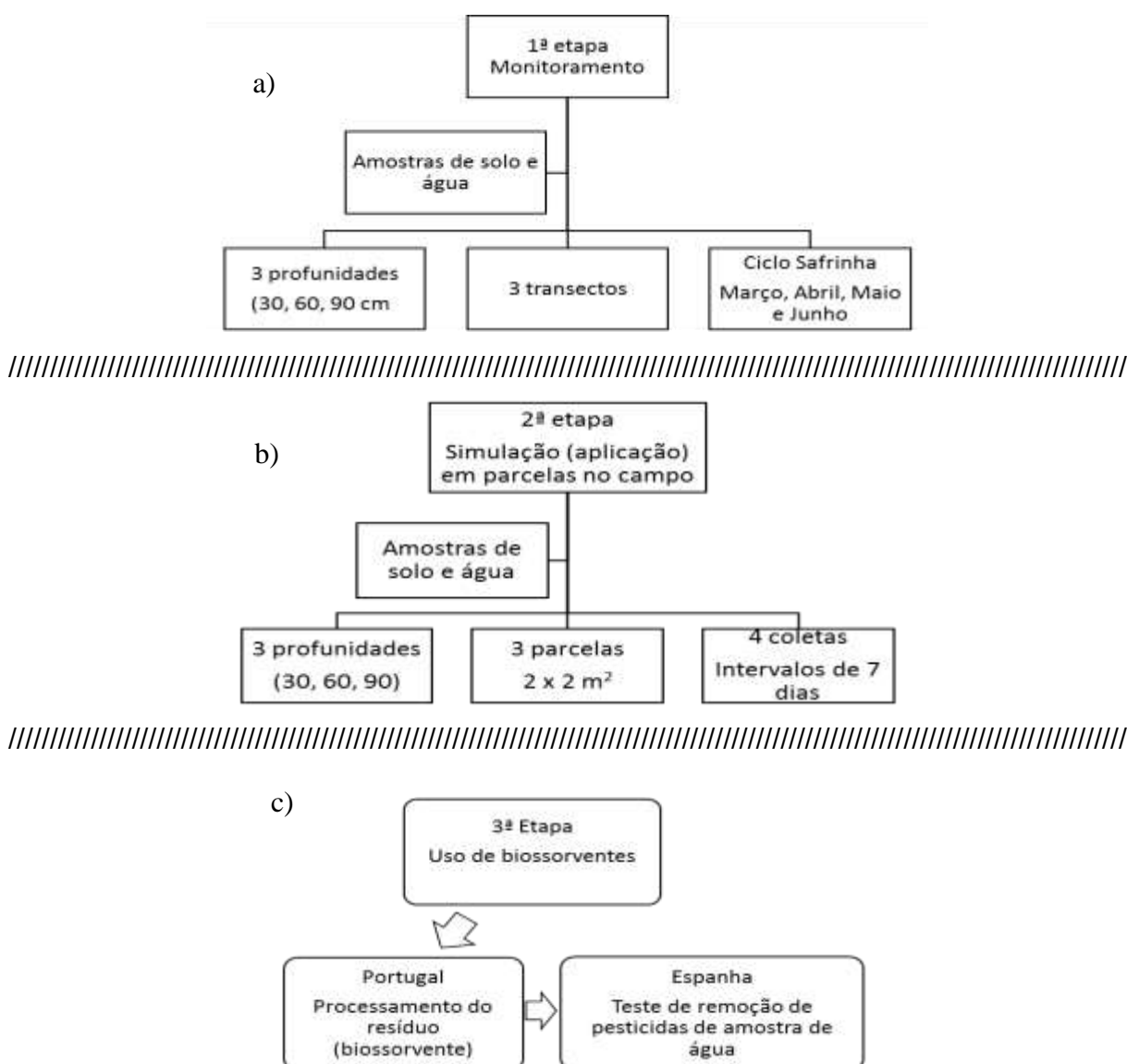


Figura 10. Fluxograma das etapas estabelecidas para a realização da pesquisa

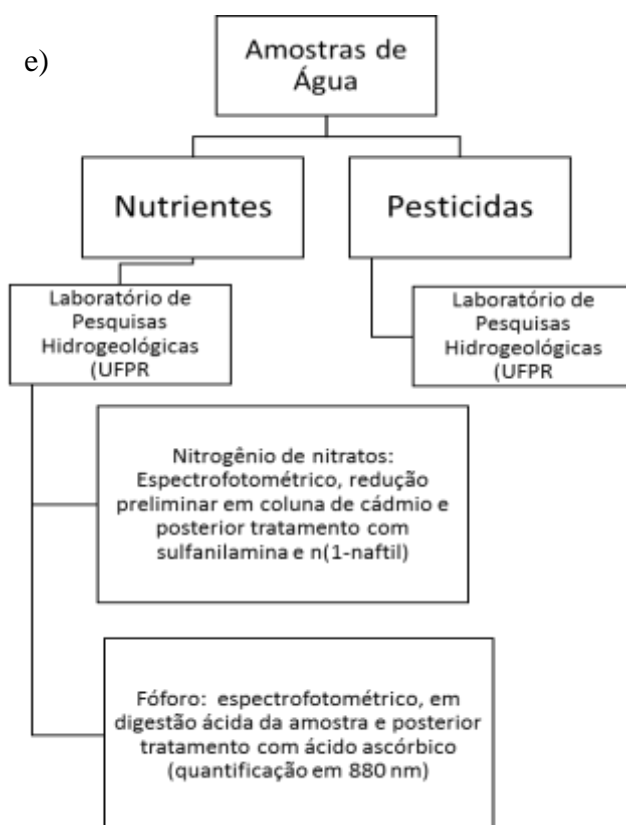
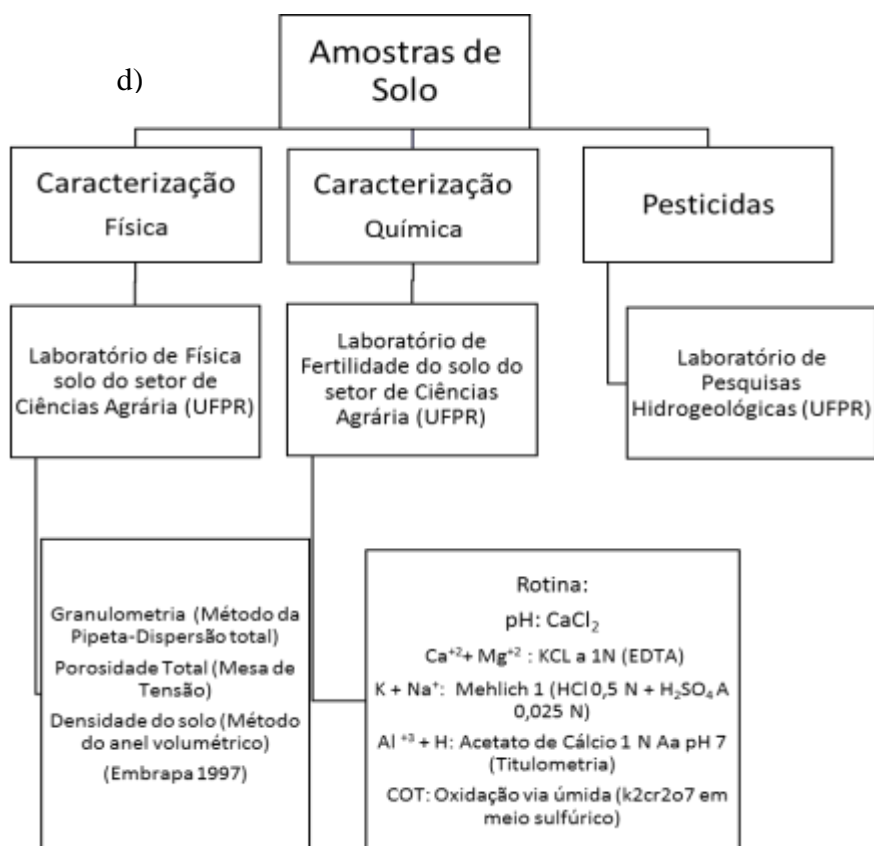


Figura 11. Fluxograma das análises laboratoriais para parte experimental relativa aos campos hidrófilos de altitude

3.4. Identificação do local de instalação dos pontos de coleta

A partir do mapa hipsométrico o campo hidrófilo de altitude foi dividido em 3 subáreas (transectos). A área 1 foi denominada T1 (860 a 858 m), a área 2 foi denominada T2 (858 a 855 m) e área 3 foi denominada T3 (855 a 852 m). Para cada transecto selecionado, os pontos amostrais foram distribuídos em triplicata (Figura 12), de modo a se obter uma maior representatividade da área de estudo. Desta forma, nove pontos amostrais foram definidos, sendo cada ponto composto por três profundidades diferentes (0 a 30; 30 a 60; e 60 a 90 cm), perfazendo um total de 27 amostras para água e 27 amostras para solo.

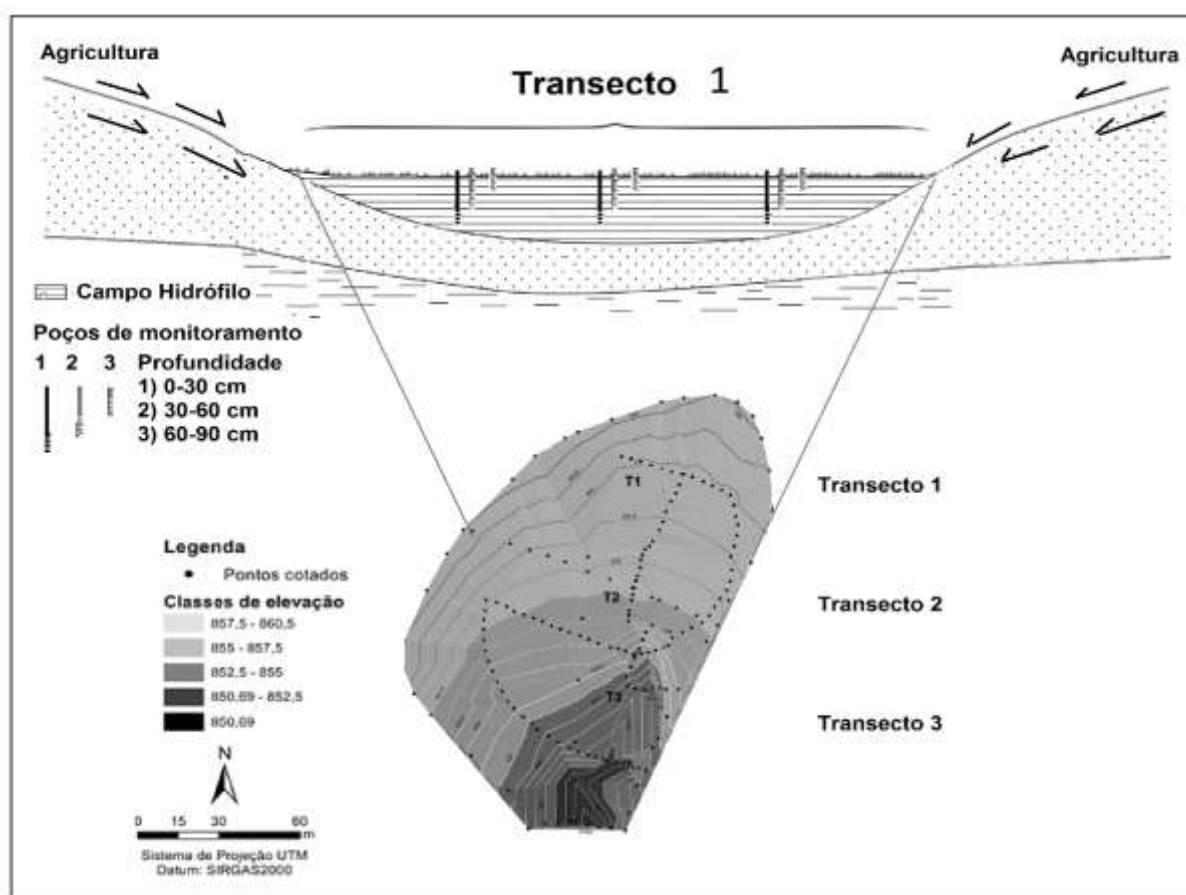


Figura 12. Esquema de distribuição dos pontos de coleta no transecto.

A locação dos pontos de coleta em campo foi realizada com o auxílio de um GPS Garmim eTrex 30. Os pontos P1 (-25.151656 e -50.084283°), P2 (-25.152282° e

-50.083788°) e P3 (-25.153235° -50.084085°) ficaram locados em T1, os pontos P4 (-25.151306° e -50.085200°), P5 (-25.152535° e -50.084574°) e P6 (-25.152949° e -50.085120°) ficaram locados em T2 e os pontos P7 (-25.151382° e -50.086176°), P8 (-25.152114° e -50.085587°) e P9 (-25.152410° e -50.086276°) foram locados em T3. As coletas foram realizadas nos dias 13 a 16 de março, 17 a 19 de abril, 15 a 17 de maio, e 13 a 15 de julho de 2013.

3.4. Poços de monitoramento e amostragem da água

Os poços de monitoramento foram construídos a partir de tubos de PVC novos com diâmetro de 75 mm, adquiridos em uma loja de materiais de construção. Com o auxílio de uma broca de aço acoplada a um torno mecânico, foram feitas aberturas circulares de aproximadamente 1 cm de diâmetro. Estes orifícios foram dispostos a cada 10 cm ao longo do comprimento do tubo, de acordo com a profundidade de amostragem desejada. Com o auxílio de um trado, os poços de monitoramentos foram inseridos no campo hidrófilo de altitude, permitindo que uma porção de aproximadamente 20 cm ficasse acima do nível do solo.

O monitoramento foi realizado em três profundidades diferentes: 0 a 30; 30 a 60; e 60 a 90 cm. Para retirada da água foi utilizada uma bomba a vácuo de transferência manual (Figura 13). Na parte inferior da bomba de vácuo acoplou-se um tubo de PVC de diâmetro compatível com a saída da bomba, e na parte superior utilizou se uma mangueira para realizar a sucção da água.

Para armazenagem das amostras, foram utilizados frascos âmbar de 1 litro, previamente limpos, fechados com tampas de teflon e papel alumínio. Durante todas as coletas, cada frasco âmbar foi inicialmente lavado com amostra (água) do próprio ponto de amostragem. Foram coletados 2 litros de água em cada ponto, sendo um para análise de pesticidas e outro para nutrientes. Imediatamente após a coleta, os dois frascos foram armazenados em caixas térmicas com gelo seco. Para toda coleta realizada, foi levado um frasco âmbar preenchido com água Milli-Q, o qual foi aberto no local para ambientalização, servindo posteriormente de branco para as respectivas análises.



Figura 13. Construção ou montagem de poços hídricos para amostragem de água. As letras “a” e “b” ilustram a construção dos poços hídricos, enquanto “c” ilustra o uso da bomba a vácuo manual e “d” a lavagem e condicionamento de frasco “in situ”.

3.5. Amostragem de solo

A amostragem de solo foi realizada por meio da introdução de tubos de PVC com diâmetro de 50 e 75 mm, a profundidade de 90 cm. Para a caracterização físico-química do solo, retirou-se amostras com os tubos de 50 mm, dividindo-se posteriormente os mesmos em profundidades variando de 0 a 10; 10 a 20; 20 a 40; 40 a 60; e 60 a 90 cm. Enquanto que para a coleta de amostras indeformadas, foram utilizados os tubos de 75 mm. A retirada das amostras indeformadas foi realizada com o uso de anéis volumétricos de aço-inóx de 56,3 mm de diâmetro e 29,8 mm de altura. A caracterização físico-química das amostras de solo foi realizada no Setor de Ciências Agrárias da UFPR.

Para análise de pesticida, também foram utilizados tubos de PVC de 50 mm. Todavia, para tais análises, estes foram divididos nas mesmas profundidades de coleta das amostras de água, ou seja, de 0 a 30; 30 a 60; e 60 a 90 cm, com total de 108 amostras. As amostras destinadas a análises de pesticidas foram acondicionadas em caixas térmicas com gelo seco e transportadas o mais rápido possível para o Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR. O tempo de transporte entre o local da coleta das amostras até o laboratório onde se realizou as análises de pesticidas foi de aproximadamente 3 horas. A Figura 14 demonstra algumas etapas da coleta e fracionamento das amostras.



Figura 14. As imagens ilustram a coleta e fracionamento das amostras. Em “a” tem-se os tubos de PVC vazios, “b” os mesmos tubos preenchidos com solo; “c” e “d” a divisão de acordo com a profundidade de interesse

3.6. Caracterização físico-química das amostras de solo

No laboratório de solos do Setor de Ciências Agrárias da UFPR, foram feitas as análises físico-químicas das amostras coletadas. Para a análise granulométrica, as

amostras deformadas foram passadas em peneira de 2 mm mediante dispersão com água e NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitação lenta (16 horas), sendo a argila obtida pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1997). Após uma toailete das amostras indeformadas, as mesmas foram saturadas em água por 12 horas e submetidas a uma tensão de 6 kPa (mesa de tensão) por 24 horas para a avaliação da microporosidade. A densidade do solo foi determinada após secagem a 105 °C. A porosidade total foi calculada com base na densidade do solo e densidade de partículas (2,65 Mg m⁻³). A MP foi calculada pela diferença entre porosidade total e microporosidade. Detalhes dos métodos analíticos estão descritos em Embrapa (1997). O pH foi determinado em cloreto de Cálcio (CaCl₂), o potássio foi extraído com a solução de Mehlich 1 (HCl a 0,5 N + H₂SO₄ a 0,025 N) e determinado em calorimetria e fotômetro de chama. O Ca²⁺ e o Mg²⁺ foram extraídos em KCl a 1N e determinados por titulação de EDTA. O H⁺+Al³⁺ foi determinado por titulometria, usando-se solução de acetato de cálcio 1N a pH 7 para sua extração. As análises laboratoriais foram realizadas de acordo com EMBRAPA (1997). O carbono orgânico do solo (Corg) foi determinado pelo método colorimétrico segundo Walkley & Black (EMBRAPA, 1997). A quantidade de carbono estocada nos horizontes do solo foi calculada de acordo com a equação 1.

$$EC = TC \times D_s \times Eh \quad (\text{eq. 1})$$

Onde,

EC = Estoque de Carbono; TC= teor carbono (%); D_s = Densidade do solo em (g cm⁻³), e Eh = Espessura do horizonte (cm)

3.7. Dados de precipitação, nível do freático e ORP.

Os dados de precipitação foram mensurados com auxílio de uma estação meteorológica portátil Vantage Vue marca Davis, instalada a 1,36 km do campo hidrófilo de altitude. O nível do freático foi obtido utilizando uma régua graduada de 30 cm como ferramenta de medida (Figura 15), a qual era inserida no interior dos poços hídricos de monitoramento, obtendo-se assim, a diferença entre o nível do solo e a altura em que o freático se encontrava. O potencial redox foi obtido com auxílio de um medidor de ORP da marca Hanna modelo HI 8424 com um eletrodo de vidro com

sensor de platina. A classe de redução para o solo estudado foi determinada de acordo com Tian-Yen (1985): sendo oxidado > 400 milivolts (mV), fracamente reduzido (400 a 200 mV), moderadamente reduzido (200 a -100 mV) e fortemente reduzido (< -100 mV).

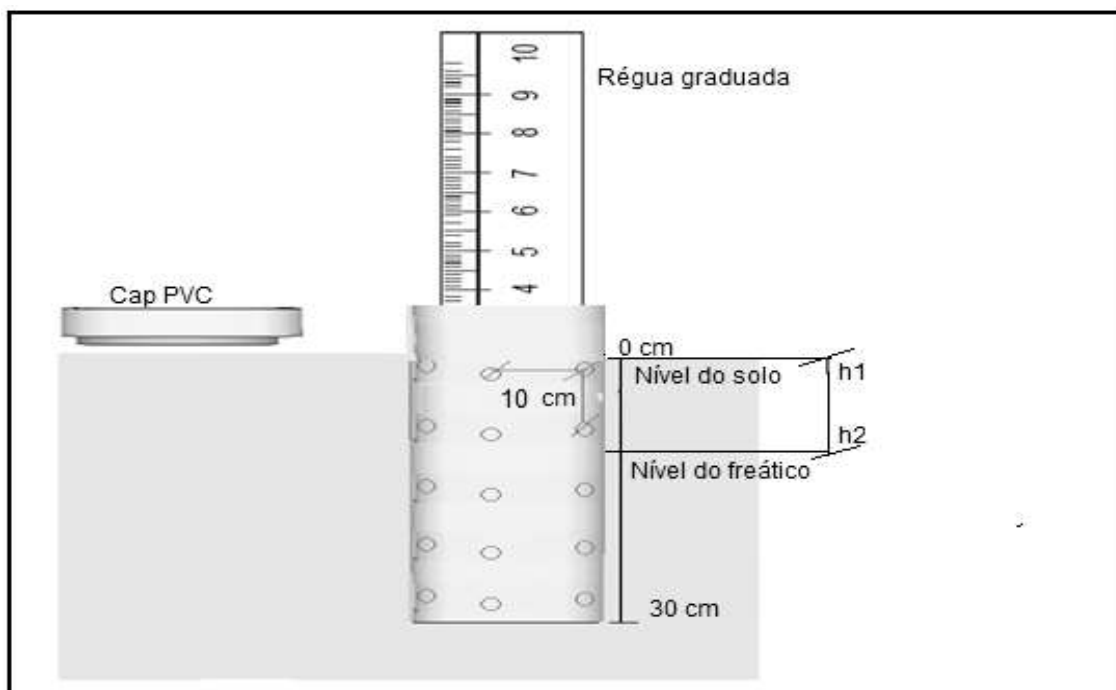


Figura 15. Determinação do nível do freático com régua graduada (cm)

3.8. Análises de nutrientes nas amostras de água.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH) da UFPR, utilizando metodologias recomendadas pela APHA (2012). O pH e potencial redox foram determinados “in situ” utilizando o equipamento digital Hanna, modelo HI 8424. O Fósforo Total (PT) foi determinado por método espectrofotométrico, fundamentado em digestão ácida da amostra e posterior tratamento com ácido ascórbico. O nitrato (N-NO_3^-) foi determinado por espectrometria, fundamentado em redução preliminar em coluna de cádmio e posterior tratamento com sulfanilamina e $n(1\text{-naftil})$ etilenodiamina. Para todo o período de monitoramento foram coletadas 108 amostras de água para nutrientes acima relacionados no campo hidrófilo de altitude.

3.9. Avaliação da persistência dos pesticidas com aplicação em parcelas “in situ”

O ensaio foi desenvolvido em 3 parcelas de 2 m² (Figura 16) delimitadas por chapas de zinco inseridas a uma profundidade de 15 cm no solo para posterior aplicação dos três herbicidas (Atrazina, Fluazifop-p-butilo e Lactofen) e os dois inseticidas (Clorpirifós e o Lambdacialotrina)



Figura 16. Parcela experimental para teste de campo

Foram utilizadas as doses recomendadas de cada pesticida por hectare, equivalendo-as para a área de 2 m² com exceção da atrazina por apresentar concentração de ingrediente ativo (g L⁻¹) e dose por hectare relativamente elevada em relação aos demais pesticidas. A aplicação dos pesticidas foi realizada dia 7 de janeiro de 2014, e as coletas foram realizadas dias 14, 21 e 28 de janeiro de 2014, sendo a última coleta realizada dia 6 de fevereiro de 2014. As recomendações de diluição e volume de calda estão na Tabela 8.

Tabela 8 Dados referentes a recomendações de aplicação dos pesticidas.

INFORMAÇÕES	Pesticidas				
	Fluazifop-p-butil	Lactofen	Lambdacialotrina	Clorpirifós	Atrazina
Classe	Herbicida (L/ha)	Herbicida (L/ha)	Inseticida (L/ha)	Inseticida (L/ha)	Herbicida (L/ha)
Recomendação	0,5	0,6	0,2	0,3	1
i.a.(g/L)	250	240	250	480	500
i.a. (g/ha)	125	144	50	144	500
i.a aplicado 2m ² (g)	0,025	0,028	0,01	0,028	0,1

Foi preparado o volume de calda de 5 litros separadamente para cada pesticida com base na recomendação de aplicação por hectare do qual foi retirado 1 litro de cada para a realização do estudo. A aplicação foi realizada utilizando um pulverizador costal manual jacto PJ 16. Para isso utilizou-se o bico JEF 8001 - RG 1.197.534, recomendado para pulverizadores costais que permite trabalhar a baixas pressões (30-70 lbf pol²). O volume de calda proporcional de aplicação para cada pesticida em 2 m² foi de 60 mL (Fluazifop-p-butyl), 40 mL (Lactofen), 30 mL (Lambdacialotrina), 80 mL (Clorpirifós) e 80 mL (Atrazina). Os volumes desejados para 2 m² foram obtidos com base no tempo de aplicação. Utilizando uma proveta graduada realizou-se pulverizações durante o tempo necessário para se obter o volume de calda para cada pesticida que foi aplicado na parcela experimental.

3.10. Procedimento para extração dos pesticidas em amostras de água

O protocolo de extração foi otimizado a partir de estudos realizados por Lacorte *et al.* (2000). Antes da extração foi adicionado 0,1 g de Atrazina-D5 (99% de pureza, Bellefonte, PA, EUA) em um litro de amostra como padrão substituto. As amostras foram inicialmente filtradas utilizando uma membrana de celulose com uma porosidade de 0,45 µm de diâmetro e de 47 milímetros (Merck Millipore - Darmstadt, Alemanha). O volume de 1L de amostra de água foi extraída com extração em fase sólida utilizando cartuchos C18 SPE (Milford, MA, EUA). O cartucho foi limpo primeiramente com 6 ml de acetato de etilo, 6 ml de metanol e 6 mL de água purificada (Milli-Q, Millipore, Bedford, MA), e as amostras foram, em seguida, percolada através

de um sistema de vácuo (JT Baker - Phillipsburg, NJ) a um fluxo de 6 ml min^{-1} . Depois disso, os cartuchos foram secos sob vácuo durante 15 minutos para remover o excesso de água e, depois, a extração foi realizada com 6 mL de acetato de etilo e 6 ml de metanol. O extrato foi seco com um fluxo suave de gás nitrogênio, utilizando um Dry Block (40 °C, Marconi, SP, BRA) e reconstituído em 100 μL de acetato de etilo. As amostras foram transferidas para vial 2 mL com um insert para análise por espectrometria de massa de cromatografia de gás. A Figura 17 ilustra o processo de extração dos pesticidas de amostras aquosas.

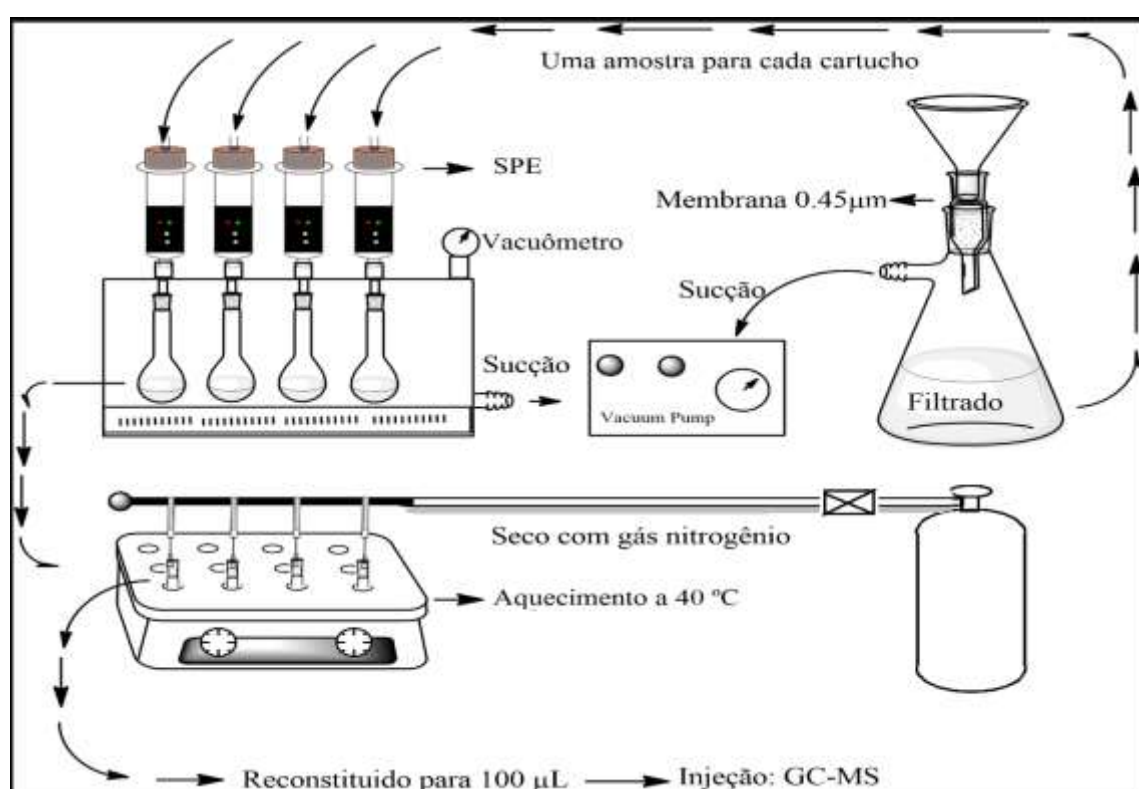


Figura 17. Procedimentos de preparo e extração das amostras de água

Fonte: Bortolozo (2015)

3.11. Procedimento para extração de pesticida em amostras de solo

O solo foi disposto em estufa para secagem a 40°C em seguida foi macerado em Gral com pistilo e posteriormente peneirado para retirado de pedras e demais elementos que estivessem presentes na amostra. Na sequência foi retirada 20 gramas de solo a qual foi misturada a 4 gramas de Sulfato de Sódio Anidro PA para retirada da água ainda presente (NBR 13408, 1995). Antes da extração foi adicionado 0,1 g

de Atrazina-D5 (99% de pureza, Bellefonte, PA, EUA) em um litro de amostra como padrão substituto agitado, utilizando Vortex para homogeneizar a amostra.

As amostras foram acondicionadas em frascos contendo 50 mL dos solventes metanol/acetato de etilo (1:1) e centrifugadas por 10 minutos. Repetiu-se o mesmo processo com mais 50 mL do solvente para garantir a remoção total dos pesticidas do frasco. Para extração dos pesticidas do sobrenadante utilizou-se cartuchos Spe-ed Florisil 1000mg/6mL (Applied Separations) acoplado a um sistema de vácuo.

O cartucho foi limpo primeiramente com 6 mL de acetato de etilo, 6 mL de metanol e 6 mL de água purificada (Milli-Q, Millipore, Bedford, MA), e as amostras foram, em seguida, percoladas através de um sistema de vácuo (JT Baker - Phillipsburg, NJ) a um fluxo de 6 mL min⁻¹. Depois disso, os cartuchos foram secos sob vácuo durante 15 minutos para remover o excesso de água e, depois, a extração foi realizada com 6 mL de acetato de etilo e 6 mL de metanol. O extrato foi seco com um fluxo suave de gás nitrogênio, utilizando um Dry Block (40 °C, Marconi, SP, BRA) e reconstituído em 100 µL de acetato de etilo. As amostras foram transferidas para vial 2 mL com um insert para análise por espectrometria de massa de cromatografia de gás. A Figura 18 demonstra algumas etapas do processo de extração das amostras de solo, onde após ser recolhido o sobrenadante, segue o mesmo processo das amostras de água, utilizando, porém, cartuchos Florisil.

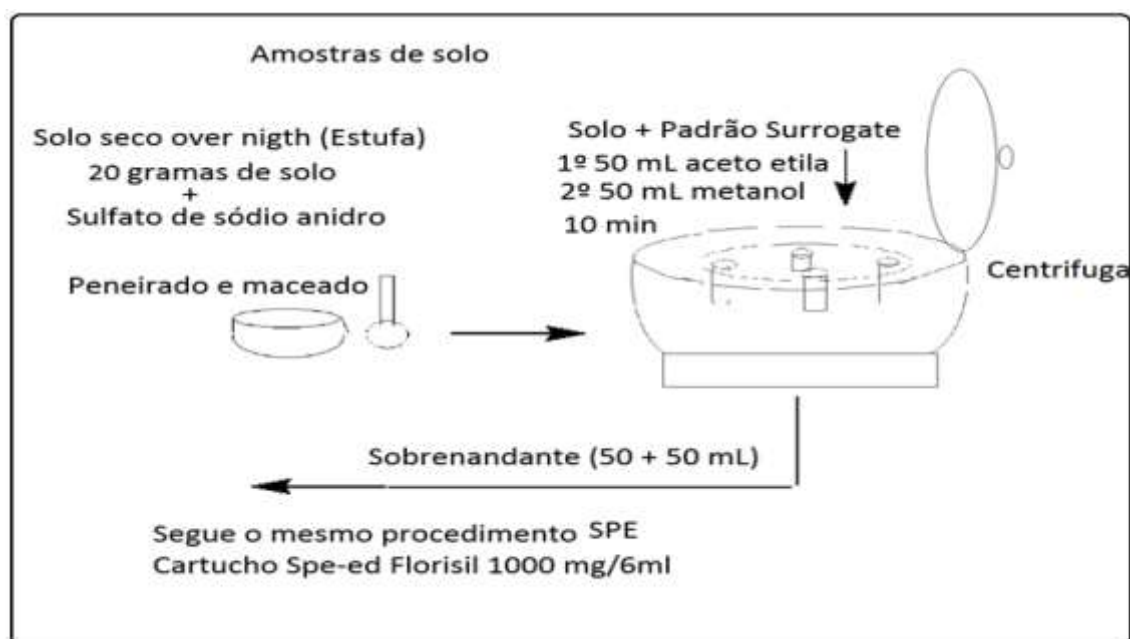


Figura 18. Processo de extração de pesticidas das amostras de solo
Fonte: Bortolozo (2015)

3.12. Cromatografia em fase gasosa - espectrometria de massa (GC-MS)

A análise cromatográfica foi realizada utilizando um cromatógrafo gasoso (GC) Varian 431 acoplado a um espectrômetro de massa Varian 220 MS equipado com uma coluna capilar VF 5 MS (30 m x 0,25 mm, 25 mm de espessura). O forno do GC foi programado de 90 °C (permanecendo 0,5 min), aumentando para 160 °C (permanecendo 4 min) a uma taxa de 15 °C min⁻¹, chegando em seguida, a 280 °C (permanecendo por 10 min) a 20 °C min⁻¹. A temperatura da interface do GC e a fonte de íons foram de 280 °C e 200 °C, respectivamente. O espectrômetro de massa foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons com uma energia de ionização de 70 eV e uma corrente de emissão de 300 mA. Foi utilizado o gás hélio como gás de arraste a um fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹. O volume de injeção foi 1 µL no modo de splitless (1 min) com a temperatura do injetor a 250 °C. A partir da dissociação induzida por colisão (MS/MS), três fragmentos de íons de massa foram selecionados para cada composto, atrazina (m/z 122*, 132 e 215), clorpirifós (m/z 258*, 286 e 314), Fluazifop-p-butilo (m/z 254, 238* e 282), Lambdacialotrina (m/z 152*, 154 e 181) e Lactofen (m/z 223*, 300 e 344), e os principais fragmentos de íons de massa foram utilizados como íon precursor. O tempo de retenção foi obtido com a injeção do mix dos padrões dos pesticidas, utilizando as concentrações de 0,01, 10 e 30 µg L⁻¹ solubilizados em acetato de etila (Figura 19). Os íons do espectro de massa fragmentos marcados foram utilizados para análise de quantificação e os outros dois eram utilizados para confirmação estrutural

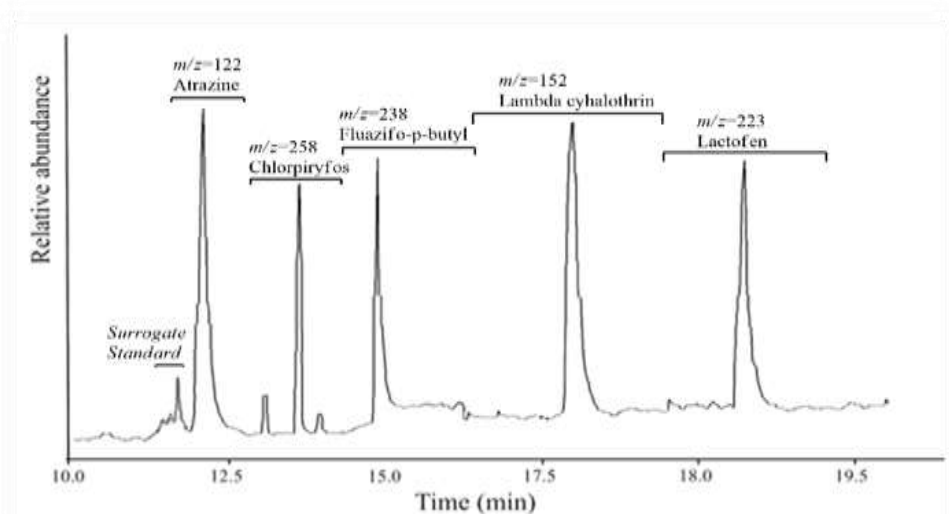


Figura 19. Cromatograma (a) atrazina, (b) clorpirifós, (c) Fluazifop-p-butil, (d) lambdacialotrina e (e) lactofen.

As soluções estoques foram preparadas para todos os produtos agroquímicos (99% de pureza, Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) a 10 mg mL^{-1} em acetato de etilo e foram mantidos em $-4 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Atrazina- D_5 foi verificada utilizando os seguintes íons m/z 127, 139, 222. A curva de calibração com padrões diluídos foi realizada em $0,01\text{-}30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, as curvas de calibração resultaram em coeficientes de correlação de 0,99 e desvio padrão relativo inferior a 9 % ($n=4$) para todos os compostos. O menor limite de quantificação foi de $0,01 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, em que todos os compostos apresentam sinais significativos. Os estudos de recuperação foram realizados com a mistura dos cinco pesticidas em água superficiais em meio isento de contaminantes, a uma concentração de $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, e os valores de recuperação que variaram de 83 a 97% e um desvio padrão inferior a 12% ($n = 5$) para todos os analitos.

O protocolo utilizado está de acordo com o *SANCO/10232/2006 da União Europeia* (Comissão Europeia, 2006). A identificação e confirmação dos compostos alvo foram preparados de acordo com os critérios: (i) o desvio de tempo de retenção a partir de um padrão de menos do que 2s, (II) três características m/z e (III) a intensidade de característica m/z em relação ao padrão m/z variação não superior a 15%.

3.13. Avaliação da sorção de pesticidas com uso de bioissorvente realizada em Portugal e na Espanha.

Para a avaliação da sorção de pesticidas de amostras de água foi utilizado o bioissorvente natural *Curatella americana* L., sendo mais especificamente utilizado a casca desta espécie. O material utilizado foi fornecido pela pelo Departamento de Fitotecnia da Universidade Estadual Paulista de Ilha Solteira sob autorização (importação/exportação) do IBAMA com licença nº 14BR012666/DF. O uso destes resíduos foi sugerido pelos professores de Portugal, enquanto que os pesticidas foram escolhidos pelos pesquisadores da Espanha com base nas moléculas encontradas no campo hidrófilo no Brasil.

O uso de bioissorventes em processos de remoção de poluentes de amostras de água é crescente. Isso ocorre porque, além de gerar novas tecnologias para processo de tratamento de águas e/ou efluentes contaminados, tal estudo contribui de maneira significativa com subsídio teórico para a compreensão de processos como

a sorção de poluentes que ocorrem em ambientes naturais. Além disso, novos e variados fins podem ser dados a resíduos que antes eram simplesmente descartados. Desta forma, o estudo foi realizado junto a um grupo internacional, que desenvolve pesquisas relacionada ao tema de geração de novas tecnologias para remoção de poluentes presentes em amostras de água como pesticidas, metais, entre outros.

Os ensaios foram realizados para avaliar a tendência dos pesticidas atrazina, fluazifop-p-butil e lactofen, encontrados no campo hidrófilo de altitude, adsorverem em resíduos lignocelulósicos (biossorventes), verificando uma possível forma de remover pesticidas de amostras de água. O biossorvente foi caracterizado no Laboratório de Química do Centro de Estudo Florestais da Universidade de Lisboa em Portugal, enquanto que os ensaios de sorção foram realizados no Group of Metals and Environment da University of Girona, em Girona na Espanha.

3.14. Caracterização do biossorvente

Os resíduos, com 12% de umidade foram moídos em moinho de facas (Retsch SM 2000), utilizando uma peneira de 10 mm × 10 mm saída e posteriormente peneirado usando um aparelho de peneiramento vibratório (Retsch AS 200 basic) com US peneiras padrão com os seguintes tamanhos de malha: 80 (0,180 mm), 60 (0,250 mm), 40 (0,425 mm), 20 (0,850 mm), 15 (1,0mm) e 102,0 mm. Depois de peneiramento, a quantidade retida em cada peneira foi pesada, e os componentes dessas frações de massa foram determinados. O teor de cinzas foi determinado de acordo com Norma TAPPI T 211om-02 usando 2,2 g de material, os quais foram incinerados em 450-500 °C “*over night*” e posteriormente pesados.

A composição química geral da casca incluiu a determinação de extrativos totais, suberina, lignina e monossacarídeos. Os extratos foram determinados por extrações sucessivas com diclorometano (6 horas), etanol (16 horas) e água (16 horas). Os solventes foram recuperados e o teor de extrativos determinados a partir da massa do resíduo sólido, após a secagem 105 °C, e relatado como uma percentagem das amostras originais. A amostra de casca de extração livre foi utilizada para determinação da suberina pelo uso de metanólise para despolimerização (PEREIRA, 1988). Uma amostra de 1,5 g do material de extração de livre foi submetida a refluxo com 100 ml de uma solução metanólica de 3% de NaOCH₃ em CH₃OH

durante 3 horas. Os filtrados combinados foram acidificados até pH 6 com 2 M de H_2SO_4 e evaporou-se até à secura. Os resíduos foram suspensos em 50 ml de água e os produtos da alcoolize recuperados com três extracções sucessivas de 50 ml de diclorometano. Os extratos combinados foram secos sobre Na_2SO_4 anidro, e o solvente foi evaporado até à secura. Os extratos de suberina, que incluem os ácidos graxos, álcoois e monómeros de suberina, foram quantificados por gravimetria, e os resultados expressos em percentagem de massa seca inicial. A lignina Klason, a lignina solúvel em ácido e os carboidratos foram determinados com os materiais extraídos e desuberinados. Ácido sulfúrico (72 %, 3,0 ml) foi adicionada a 0,35 g do material da amostra, sendo a mistura posteriormente colocada em banho maria de água a 30 °C durante 1 hora. Após isto, a amostra foi diluída para uma concentração de 3 % de H_2SO_4 e hidrolisado para 1 hora a 120 °C.

A amostra foi filtrada a vácuo através de um cadinho, que foi lavado com água purificada. Após isso a lignina Klason foi determinada como a massa do resíduo sólido, após secagem a 105 °C. A lignina solúvel em ácido foi determinada no filtrado combinado e homogeneizados através da medição da absorbância a 205 nm usando um UV/VIS. Os polissacarídeos foram calculados com base na quantidade de monómeros de açúcar neutros libertados por hidrólise total, após derivatização com acetato de alditol e posterior separação por cromatografia gasosa com um método adaptado de Tappi 249 centímetros. A Figura 20 apresenta algumas etapas do processo de caracterização do resíduo em Portugal.

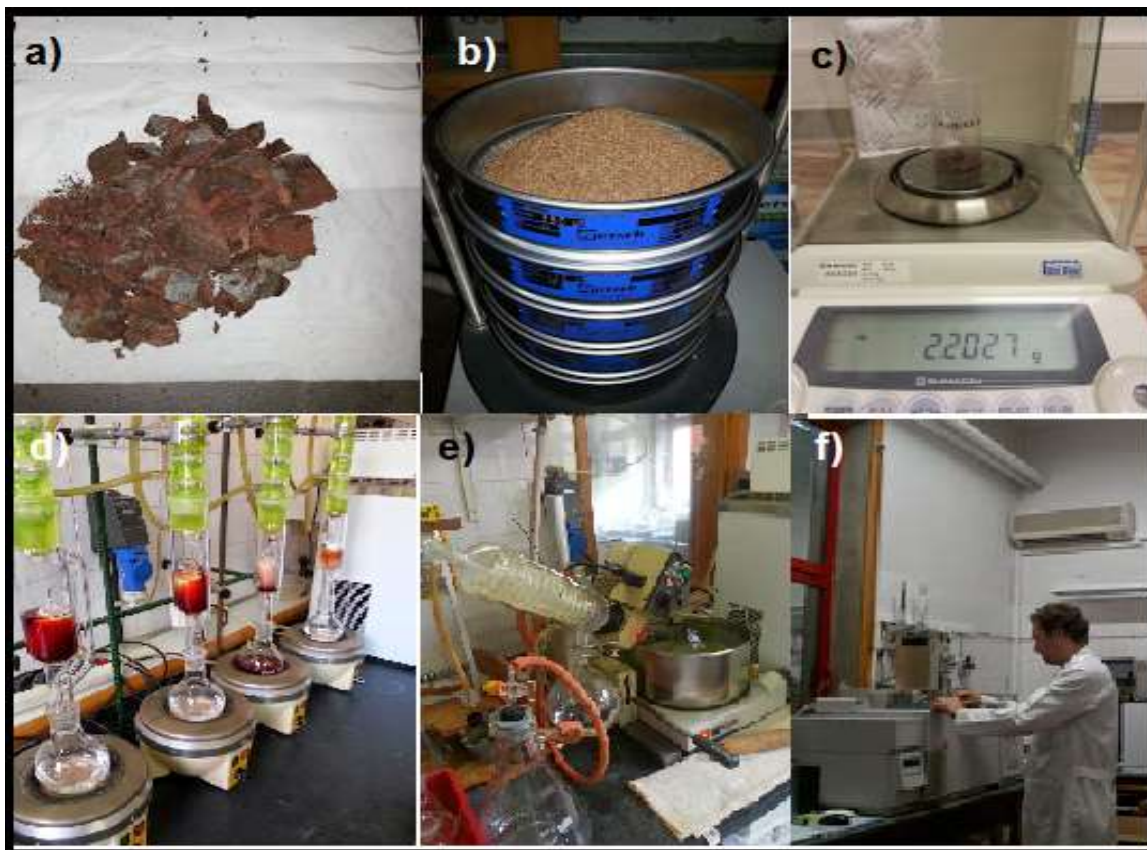


Figura 20. Algumas etapas no processo de preparação do resíduo. a) Separação da casca da madeira para moagem; b) Fracionamento granulométrico com peneiras; c) Pesagem da amostra; d) Extração com soxhlet; e) concentração dos extratos; e f) Quantificação de composto por cromatografia gasosa.

3.15. Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados para os pesticidas Atrazina, Fluazifop-p-butyl e Lactofen. Foi utilizado a quantidade de 0,1 grama de biossorvente submetidos a diferentes etapas de extração (frações extratadas com Diclorometano, Ethanol e Água). Preparou-se uma solução de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ para cada pesticida (Fluazifop-p-butyl, Lactofen e Atrazina) na fase móvel composta por Acetonitrila (ACN) e Água (H_2O). Para os pesticidas Lactofen e Fluazifop, os quais são mais hidrofóbicos, a relação da fase móvel foi composta por 70% ACN e 30% de H_2O MiLiQ, enquanto que para a atrazina a relação foi de 50 % de ACN e 50 % de H_2O . As alíquotas retiradas da solução estoque para obtenção da concentração final foi realizada de modo que os pesticidas ficassem com a mesma concentração molar final. Para solução estoque individuais de Lactofen e Fluazifop-p-butyl, foram retiradas individualmente alíquotas de 0,75 mL e adicionado em 14,25 mL de água, obtendo

uma solução com concentração de $0,025 \text{ mL mL}^{-1}$. Para a Atrazina, foi retirado 0,3 mL que adicionada a um volume de água de 14,7 mL, completando o volume final de 15 mL. Ao volume final de 15 mL foi adicionado o 0,1 g de bioissorvente submetidos aos diferentes tipos de extração. Os ensaios foram conduzidos de maneira individual para cada pesticida, garantindo assim, que não houvesse nenhum tipo de interferência com a mistura dos mesmos. Feito isso, os tubos de ensaio contendo o bioissorvente e a solução de pesticidas foram colocados em um agitador mecânico da marca STR4 Rotator drive. Para todas as amostras foi medido o pH antes e depois do processo de agitação para cada tratamento. Na Tabela 8 podem ser visualizados os tratamentos elaborados para os testes de adsorção com os três pesticidas. O mesmo processo foi realizado com as mesmas amostras de bioissorventes utilizando apenas a fase móvel sem nenhum pesticida, para que fosse possível fazer as comparações necessárias com comprimentos de ondas obtidos com análises do tipo FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

Tabela 8. Tratamentos utilizados nos ensaios de adsorção com pesticidas

ENSAIO COM PESTICIDA		
FASE MÓVEL	TRATAMENTO	EXTRAÇÃO
ACN + H ₂ O	Branco (Sem bioissorvente e pesticida)	-
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ atrazina	Nenhuma
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ atrazina	DCM
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ atrazina	DCM+ETOH
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ atrazina	DCM+ETOH + H ₂ O
ACN + H ₂ O	Branco (Sem bioissorvente e pesticida)	Sem material
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ fluazifop-p-butil	Nenhuma
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ fluazifop-p-butil	DCM
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ fluazifop-p-butil	DCM+ETOH
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ fluazifop-p-butil	DCM+ETOH + H ₂ O
ACN + H ₂ O	Branco (Sem bioissorvente e pesticida)	Sem material
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ lactofen	Nenhuma
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ lactofen	DCM
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ lactofen	DCM+ETOH
ACN + H ₂ O	Curatella americana L.+ lactofen	DCM+ETOH + H ₂ O

ACN: Acetonitrila; DCM: Diclorometano; ETOH:

3.16. Análises FTIR

Com o objetivo de elucidar os grupos funcionais envolvidos nas matérias-primas e respectivas frações na sorção dos pesticidas, as amostras foram submetidas a análises “*Fourier transform infrared spectroscopy*” (FTIR) para avaliar

possíveis alterações nos espectros causados pela presença dos pesticidas. Os espectros foram obtidos utilizando pastilhas de KBr, sendo registrados num FTIR 5000 Galaxy (Mattson Instrument Co. Madison, WI). Para preparar os grânulos, utilizou-se o resíduo do bioissorvente utilizado nos ensaios de sorção (com e sem pesticidas), os quais foram secos por três horas em estufa. Os bioissorvente foi comprimido (prensado) durante 1 a 2 minutos juntamente com cerca de 200 mg de KBr (grau de FT-IR, Acros Organics) para formar uma espécie de pastilha, que posteriormente foi usada para realização das análises FTIR 5000 Galaxy. Os espectros foram medidos com comprimento de onda entre $1000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ gama por co-adição de 32 varrimentos com uma resolução de 2 cm^{-1} . A Figura 21 apresenta algumas etapas dos ensaios de sorção realizados com os bioissorventes na Espanha.

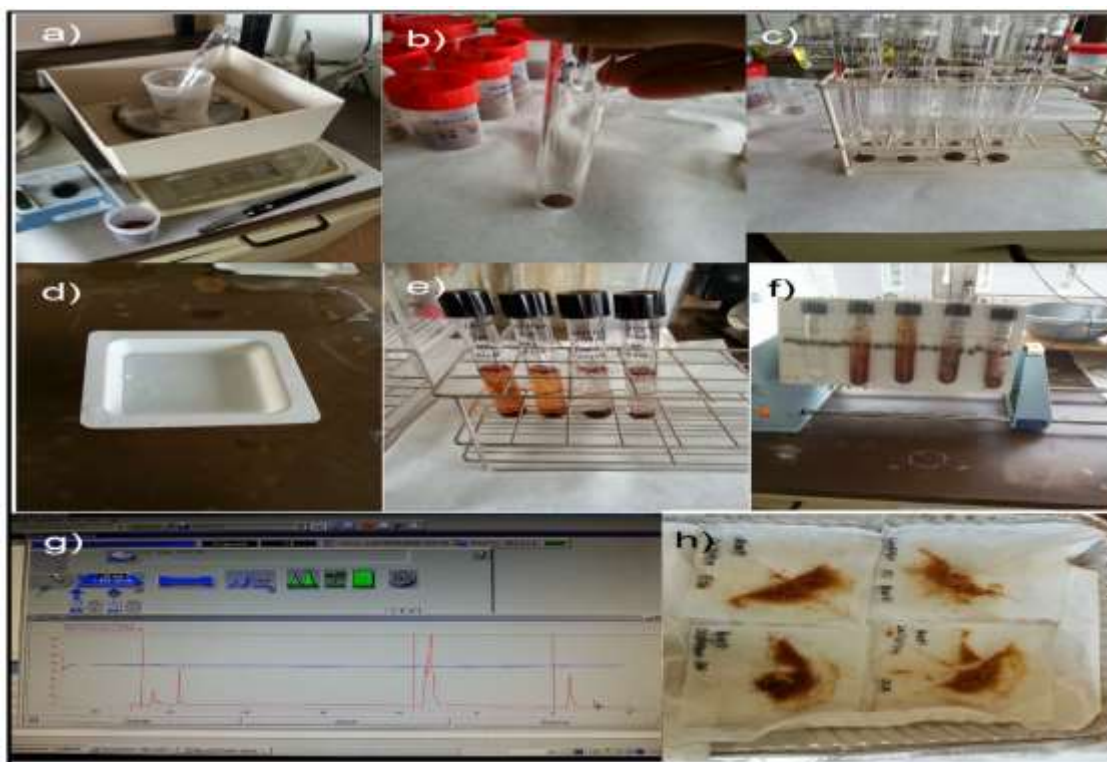


Figura 21. A figura descreve em “a” a pesagem do material; em “b” e “c” o material na quantidade exata dentro dos tubos de ensaio; “d” a solubilização do pesticida em recipiente apropriado; “e” o ensaio preparado para agitação; “f” o processo de agitação; “g” análise cromatográfica e em “h” os resíduos utilizados nas análises FTIR.

3.17. Análise Estatística

Os dados adquiridos foram organizados em planilhas do *software* Microsoft Excel, identificando os diferentes Transectos e meses de coleta nas linhas e os pesticidas, nutrientes e características físico-químicas do campo hidrófilo de altitude (CHA) estudados nas colunas (variáveis). A análise de variância foi utilizada para determinar efeitos significativos e, se os valores do F foram significativos ($P=0,05$), as separações médias foram realizadas pelo teste de Tukey. Para os resultados das parcelas experimentais plotou-se a média dos resultados utilizando o *software* GraphPad PRISM v.4.

Análise fatorial exploratória com base na análise de componentes principais (PCA) foi executado para os dados analíticos, a fim de obter uma representação visual das principais características do solo e distribuição de pesticidas na matriz solo e água para descobrir as semelhanças e as correlações entre as variáveis. Os primeiros PCs mantem a parte principal da variância do conjunto original de dados. Desta forma, é possível mostrar uma grande parte da informação traçando os dois mais significativos, PC1 e PC2, que foram considerados para representar todos os objetos examinados e variáveis. A combinação de pontos e cargas permite identificar grupos de amostras com um comportamento semelhante e a correlação existente entre as variáveis originais. Aplicou-se o método de rotação Varimax como normalização de Kaizer. Os valores com $p < 0,05$ foram considerados significativos. SPSS v.21.0 (Illinois, EUA) foi utilizado para a análise de dados estatísticos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características físico-química do solo

Os resultados da caracterização físico-química do solo do campo hidrófilo de altitude são apresentados na Tabela 9 e Tabela 10.

Tabela 9. Resultado da caracterização física do solo para cada declividade.

Transecto	Análises granulométrica				Porosidade		
	Prof. (cm)	Areia (g kg ⁻¹)	Silte (g kg ⁻¹)	Argila (g kg ⁻¹)	Ds kg dm ⁻³	P T (%)	MP (%)
T1	0 a 10	26,3	840,69	133	0,19	92,6	23,3
	10 a 20	103,98	776,89	119	0,21	92,1	9,7
	20 a 40	251	630	119	0,47	82,4	8,3
	40 a 60	365	466	169	0,58	78,52	7,8
	60 a 90	204	674	122	0,5	81	9
T2	0 a 10	38,45	789,89	171,66	0,14	94,5	19,3
	10 a 20	102	756	142	0,19	92,2	10,7
	20 a 40	239	621	130	0,52	85	8,7
	40 a 60	356	469	175	0,54	80,2	7,1
	60 a 90	214	676	120	0,52	81,6	9,2
T3	0 a 10	20	833	147	0,17	93,4	21,7
	10 a 20	99	778	121	0,23	94,2	11,1
	20 a 40	231	647	122	0,41	85,4	9,5
	40 a 60	344	495	161	0,55	78,5	7,3
	60 a 90	205,79	681,96	110,56	0,52	81,2	8,7

DS: Densidade do solo; PT: porosidade total; MP: macroporosidade.

Não houve grandes variações entre as características físico-químicas para os três transectos selecionados. Os valores de Ds variaram de 0,19 a 0,58, 0,14 a 0,54 e 0,17 a 0,55 kg dm⁻³, com médias de 0,39, 0,38 e 0,37 kg dm⁻³ e coeficiente de variação 45,6, 51,2 e 45,3 % respectivamente para T1, T2 e T3. A PT variou de 78,52 a 92,6, 80,2 a 94,5 e 78,5 a 94,2 %, com média de 85,3, 86,7 e 86,54 % e coeficiente de variação de 7,7, 7,6 e 8,2 %. Na Tabela 10 podemos verificar que os teores de C_{org} variaram de 90 a 291, 87 a 285 e 96 a 296 g kg⁻¹, com média de 192, 184 e 188 g kg⁻¹ e coeficiente de variação de 49,2, 48,4 e 48 %.

Tabela 10. Resultado da caracterização química do solo

Transecto	Prof. (cm)	pH	(Mg ⁺² :Ca ⁺²) cmolc dm ⁻³	K	Na+	SB	Al ⁺³	H ⁺	CTC	V %	M	C _{org} g kg ⁻¹
T1	0 a 10	5,3	1,6	0,8	0,3	2,7	3,5	46,2	52,4	5,2	56,2	278,0
	10 a 20	5,4	0,5	0,1	0,0	0,6	3,3	49,9	53,9	1,2	84,1	291,0
	20 a 40	5,1	0,6	0,1	0,0	0,7	2,9	37,2	40,8	1,6	81,2	199,0
	40 a 60	4,7	0,5	0,1	0,0	0,6	3,8	22,6	26,9	2,2	86,4	90,0
	60 a 90	5,2	0,4	0,1	0,0	0,5	3,1	25,0	28,5	1,6	87,1	102,0
T2	0 a 10	4,9	1,5	0,4	0,2	2,2	3,0	41,4	46,6	4,7	57,9	256,0
	10 a 20	5,2	0,4	0,1	0,1	0,6	3,1	47,2	51,0	1,2	83,5	285,0
	20 a 40	5,0	0,6	0,1	0,0	0,7	3,0	32,9	36,6	1,9	81,3	196,0
	40 a 60	4,7	0,5	0,0	0,0	0,6	3,6	20,9	25,0	2,2	86,6	87,0
	60 a 90	5,2	0,4	0,0	0,0	0,4	3,0	27,2	30,6	1,3	88,2	100,0
T3	0 a 10	5,2	1,6	0,3	0,2	2,2	3,2	49,2	54,6	4,0	59,7	262,0
	10 a 20	5,4	0,4	0,1	0,1	0,6	3,2	48,5	52,3	1,2	83,9	296,0
	20 a 40	5,2	0,6	0,1	0,0	0,7	2,9	35,2	38,8	1,8	80,3	183,0
	40 a 60	5,0	0,5	0,1	0,0	0,6	3,3	20,9	24,8	2,6	83,5	96,0
	60 a 90	5,3	0,4	0,0	0,0	0,4	3,1	25,0	28,5	1,5	87,6	104,0

pH CaCl₂: Potencial hidrogeniônico em Cloreto de Cálcio; SB: Soma de bases; CTC: Capacidade de troca Catiônica; V: Saturação de bases; M: Saturação por alumínio; CO: Carbono Orgânico; cmolc.dm⁻³= centimol de carga por decímetro cúbico

A correlação entre as duas características físicas Ds e Pt com o teor de carbono orgânico foi de -0,94 e 0,95, -0,87 e 0,946 e -0,96 e 0,98, respectivamente para T1, T2 e T3, confirmando que com o aumento do teor de carbono houve uma redução na Ds e um aumento da PT. Houve um pequeno acúmulo de carbono orgânico na camada de 10 a 20 cm. Esses pequenos acúmulos podem ser atribuídos a descida de material orgânico de origem tanto alóctone como autóctone no campo hidrófilo de altitude devido à sua alta PT nas camadas superficiais. O aumento dos valores de C_{org} na profundidade entre 60 e 90 cm pode ser explicado pelo processo de diagênese. Este processo inicia-se com a degradação bioquímica do material orgânico por microrganismos (fungos e bactérias) aeróbicos e anaeróbicos que vivem no primeiro metro da coluna sedimentar. O resultado dessa degradação resulta em processo contínuo da condensação e insolubilização da matéria orgânica. Os valores de pH variaram de 4,7 a 5,3, 4,7 a 5,2 e 5 a 5,37 com média 5,1, 5,02 e 5,21 e coeficiente de variação de 4,9, 4,1 e 2,6 % para T1, T2 e T3. Apesar de não apresentar fortes correlações com Al⁺³ (-0,5, -0,7 e -0,3 para T1, T2 e T3, respectivamente). A CTC variou de 26,9 a 53,88, 25 a 50 e 24,7 a 54,5, com média de 40,4, 37,9 e 39,7 com forte influência do H⁺ e Al⁺³, já que a SB foi baixa e não contribuiu de forma significativa para a mesma.

4.2. Relação entre o nível freático e as variáveis meteorológicas

A precipitação total acumulada ao longo do período (março, abril, maio e junho de 2013) foi de 555,8 mm. Os valores acumulados variaram de 99,8 a 183 mm mensais (Figura 22). Os maiores valores máximos de precipitações diárias foram de 49,40 mm para março/2013, 30,40 mm para abril/2013, 52,80 mm para maio/2013 e 48,8 mm para junho/2013. As temperaturas médias, máximas e mínimas foram de 19,57°C, 24,84 °C e 15,86 °C para março/2013; 18,06°C, 24,72 °C e 12,83 °C para abril/2013; 16,02°C, 21,40 °C e 14,51 °C para maio/2013 e de 14,51°C, 19,15 °C e 10,77 °C para junho/2013.

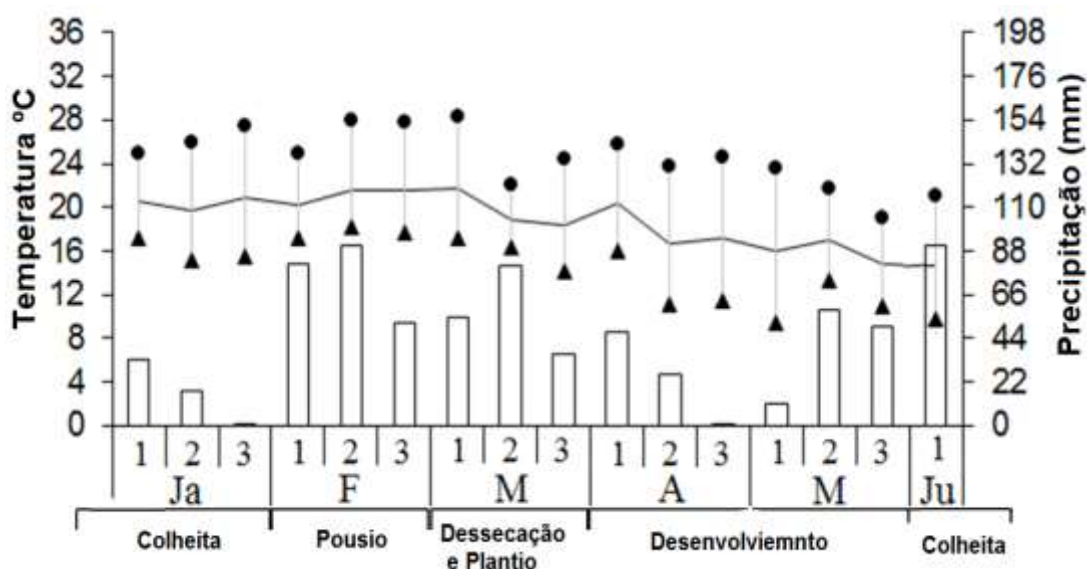


Figura 22. Temperaturas máxima (●), média (-), mínima (▲), totais acumulados de chuva a cada dez dias para cada mês de coleta e etapas do ciclo produtivo durante o período de realização das coletas. Os números 1, 2 e 3 representam o intervalo acumulado em pentadas (a cada 10 dias),

O nível do freático variou de 0 a -7 cm durante todo o período de monitoramento que variou de março/2013 a junho/2013 (Figura 23). As maiores reduções foram encontradas para o mês de abril com valores de -7 e média de -3,9 cm abaixo da superfície do solo, que pode ser explicado pelos menores valores de precipitação mensal observado no período. O mês de abril também foi depois do mês de março, o mês que apresentou temperaturas mais elevadas, podendo ter contribuído com o rebaixamento através da evapotranspiração. A declividade T3 foi a

que apresentou nível do freático mais próximo da superfície, sendo caracterizado como a parte do banhado mais saturada de água.

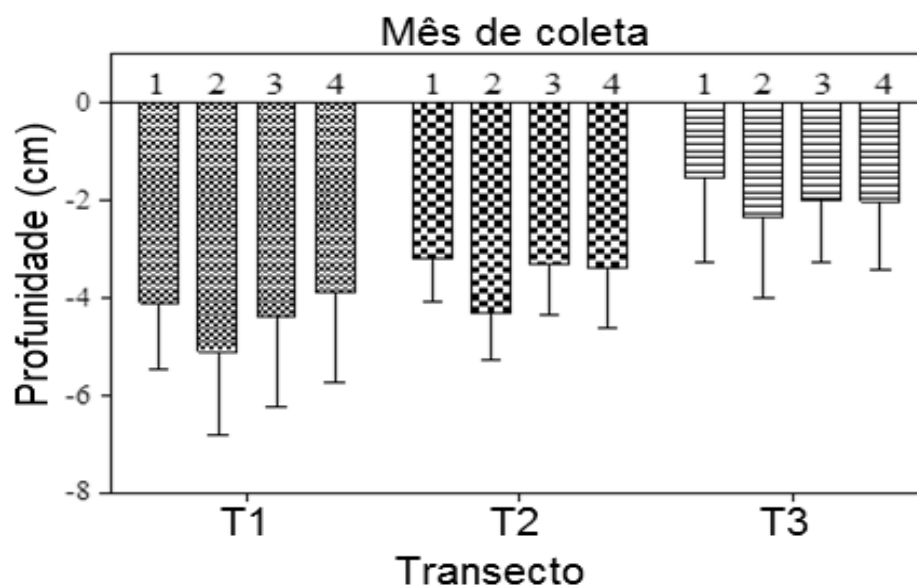


Figura 23. Nível do freático para os pontos de coleta (1: março/2013; 2: abril/2013; 3: maio/2013; 4: junho/2013).

4.3. Potencial Redox

No campo hidrófilo de altitude os valores de potencial redox (eh) para as profundidades de 5 a 90 cm variaram entre 240 e -208 mV durante as coletas realizadas nos meses de março, abril, maio e junho de 2015 (Figura 24). Houve significativa diferença ($p < 0,05$) entre os transectos e profundidade. Em todas as coletas ocorreu variação de valores positivos e negativos em todos os transectos (T1, T2 e T3), sendo, entretanto, que os maiores valores positivos encontrados em T1, enquanto que os menores valores negativos correram em T3. Em T3 o nível do freático esteve mais próximo da superfície do solo. Na profundidade de 5 cm os valores de potencial redox foram positivos, sendo que a profundidade de 30 cm apresentou-se como uma faixa de transição entre valores positivos e negativos.

Entre os meses de coleta não houve diferença significativa ($p < 0,05$) para os valores de potencial redox. Entretanto, os maiores valores positivos foram observados para de abril/2013. Tal fato pode estar relacionado com o rebaixamento do nível do freático, que por sua vez pode ser explicado pelos menores valores de precipitação ocorrida durante o período. De acordo com Tian-Yen (1985), apenas uma pequena parte das amostras coletadas estiveram fracamente reduzidas (400 a 200 mV),

enquanto que para a maioria das coletas o solo apresentou potencial redox moderadamente reduzido (200 a -100 mV) e fortemente reduzido (< -100 mV). Os valores de eh encontrados no campo hidrófilo de altitude são semelhantes aos valores encontrados por Koh *et al.* (2009), que registraram potencial redox (eh) entre -230 e -99 mV em solo permanentemente inundado, entre 68 e 188 mV em solo inundado ocasionalmente e entre 273 a 343 mV em solo não inundado.

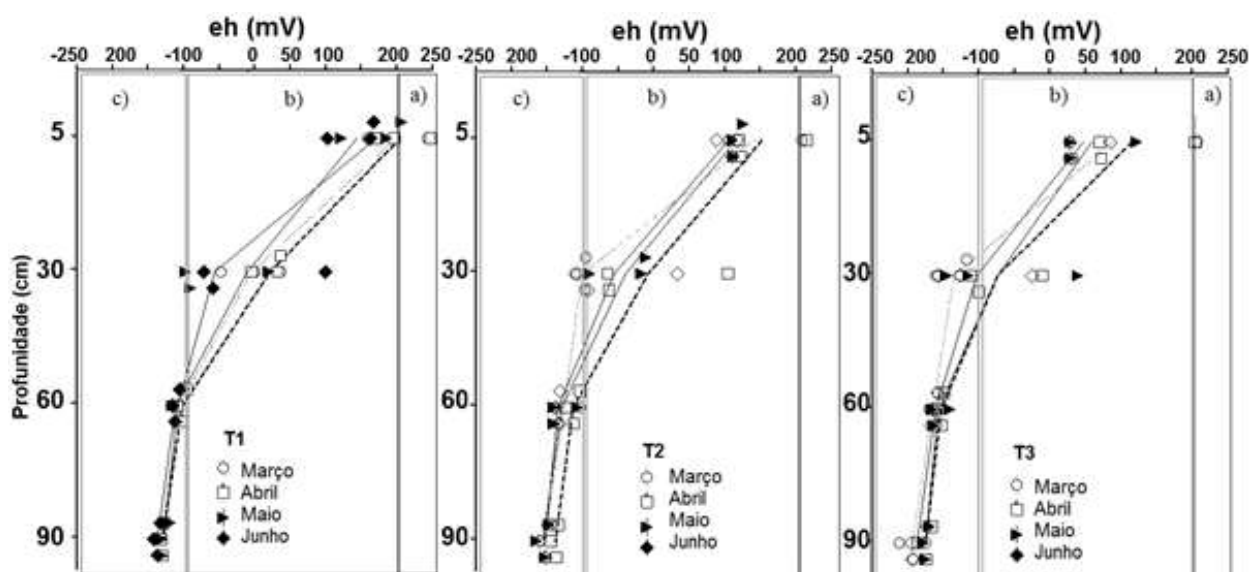


Figura 24. Variação do potencial redox (eh) em diferentes profundidades para T1, T2 e T3. As classes de oxi-redução são representadas por: a) fracamente reduzido, b) moderadamente reduzido, e c) fortemente reduzido de acordo com Tian-Yen (1985)

Em ambientes como CHA as espécies vegetais predominantes são mais especializadas a condição de hidromorfismo, o que pode favorecer a existência de um gradiente redox ao redor da zona rotífera pela difusão do oxigênio nas camadas superficiais (LIMA *et al.*, 2005). Os valores decrescentes de potencial redox em profundidade demonstram a redução de oxigênio dissolvido com o aumento da profundidade, favorecendo o desenvolvimento de organismos anaeróbicos facultativos e obrigatórios. Tal condição demonstra que o campo hidrófilo de altitude pode apresentar uma diversificada variedade de microrganismos, que podem atuar de maneira diferenciada na degradação de pesticidas e nutrientes provenientes de áreas agrícolas. Em condições de anóxia alguns microrganismos utilizam vários aceptores de elétrons para sua respiração, que podem ser mais interessantes na seguinte ordem: NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} (PATRICK *et al.*, 1992). Supõe-se que tais

comunidades microbianas presentes em áreas úmidas podem atuar como os principais mecanismos para a biodegradação de contaminantes orgânicos, como pesticidas (ELSAYED *et al.*, 2014).

4.4. pH em amostras de água

O pH variou significativamente ($p < 0.05$) nas diferentes profundidades, com valores entre 4,7 a 5,6 dentro de cada transecto (Figura 25). Os valores médios foram de 5,31 para a profundidade de 0 a 30 cm, 5,07 de 30 a 60 cm e 5,03 a 60 a 90 cm, demonstrando diminuição com a profundidade. Silva (2002) estudando uma turfeira no Rio Grande do Sul encontrou valores de pH variando de 4,89 a 5,18, com a média de 5,08, apresentando tendência de redução em profundidade. Todavia, o pH encontrado no campo hidrófilo de altitude não demonstrou um padrão homogêneo para todas as amostragens, apresentando uma sutil tendência de aumento nas profundidades de 90 cm em algumas coletas. Para os transectos T1, T2 e T3 não houve diferença significativa ($p > 0.05$).

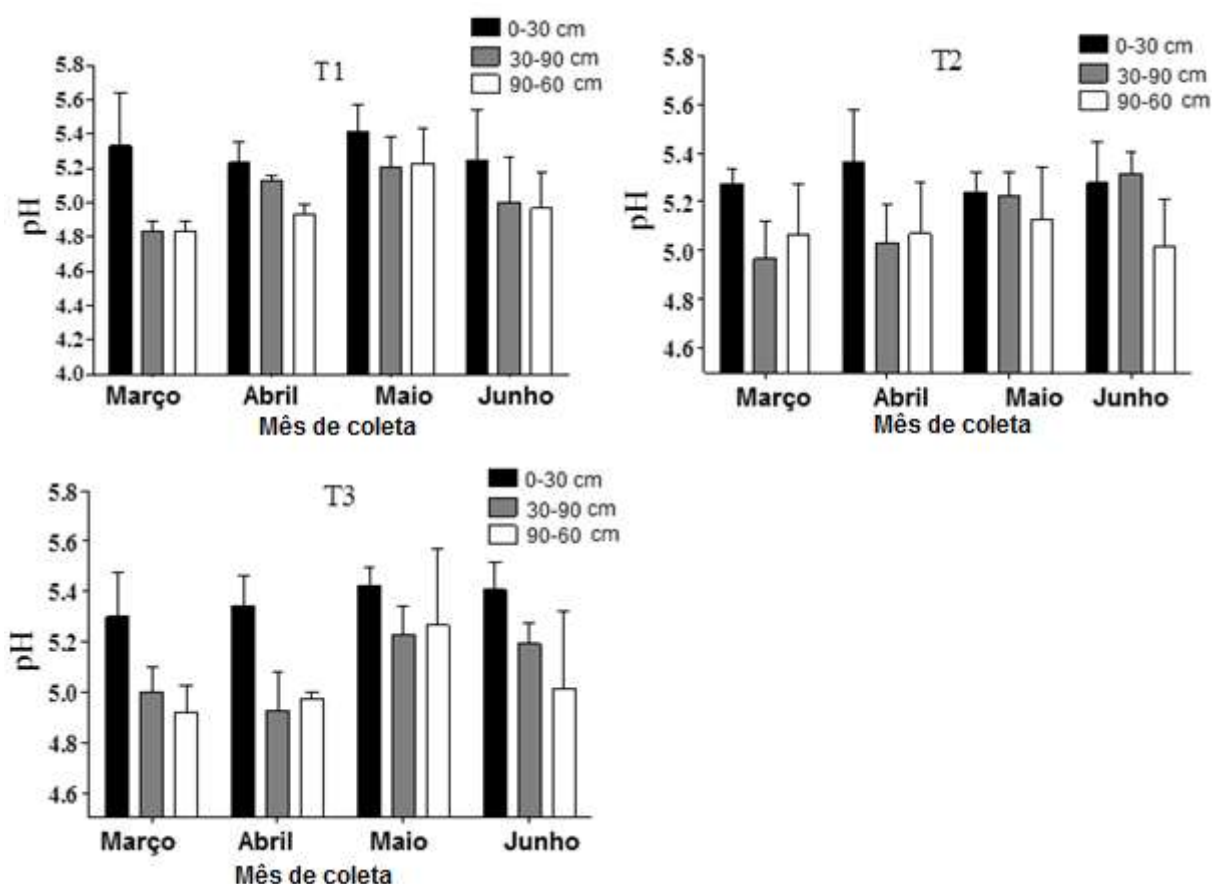


Figura 25. Variação do pH em profundidade (0 a 30 cm; 30 a 60 cm e 60 a 90 cm) para os transectos T1, T2 e T3 durante os meses de março, abril, maio e junho de 2015.

O baixo pH dos Organossolos pode sofrer influência de elementos como alumínio e sulfeto de ferro, entretanto, segundo Ebeling *et al.* (2008) o teor de ácidos orgânicos é um dos principais fatores responsáveis pelos baixos valores de pH. A acidez do solo é composta pela acidez ativa que está relacionada com os íons de H^+ na solução e a acidez trocável que corresponde à quantidade de Al^{+3} adsorvido aos colóides do solo. Turfeiras normalmente apresentam pH ácidos, que tem relação direta com o Al^{+3} (CAMPOS *et al.*, 2014)

Campos hidrófilos de altitude são ambientes complexos e muitas variáveis podem provocar alterações nesses ambientes. Além do alumínio trocável, outros fatores como drenagem e ácidos orgânicos livres podem influenciar o pH dos Organossolos (SCHNITZER *et al.*, 1965). Constatou-se que Organossolos com elevado acidez e teor de matéria orgânica estudados no Brasil apresentaram valores de pH variando de 1,7 a 5,9 (EBELING *et al.* 2008). Valladares *et al.* (2008) avaliando Organossolos no Brasil encontraram valores de pH em água variando de 2,8 a 5,8 em Organossolos. Os três transectos (T1, T2 e T3) estudados não apresentaram grandes variações para os valores de carbono orgânico, o que pode ter influenciado pouco na variação dos valores de pH na área de estudo como um todo. O alto teor de matéria orgânica do solo pode provocar o tamponamento do solo, evitando variações bruscas dos valores de pH.

4.5. Nitrogênio de Nitrato em amostras de água

A concentração de $N-NO_3^-$ na solução do solo do campo hidrófilo para as diferentes profundidades variou de 0,2 a 2,8 $mg\ L^{-1}$ para 30 cm, com média de 1,3 $mg\ L^{-1}$, de 0,1 e 2,2 $mg\ L^{-1}$, com média de 0,85 $mg\ L^{-1}$ para 60 cm e de 0,1 a 1,0 $mg\ L^{-1}$, com média de 0,36 $mg\ L^{-1}$ para 90 cm. Devido à ausência de valores de referência para a normatização da concentração de $N-NO_3^-$ em águas subterrâneas, para a realização desta Tese, fez-se o uso da resolução CONAMA nº 357/2005, a qual é aplicada a águas superficiais, para rio classe 1. Com base nessas resoluções, todos os valores estiveram abaixo dos valores máximos permitidos (10 $mg\ L^{-1}$). Não houve diferença significativa ($p > 0,05$) na concentração de $N-NO_3^-$ entre os transectos. Todavia, observou-se que as maiores concentrações encontradas ocorreram nos transectos T1 e T3 respectivamente. Houve redução da concentração com o aumento

da profundidade ($p < 0,05$). AGUIAR JR. et al., (2015) encontraram concentrações de N-NO_3^- a profundidades de até 4 m variando de $2,3 \text{ mg L}^{-1}$ em vegetação ciliar próximo a sistemas de plantio direto em Ponta Grossa-PR. Em solo hidromórficos os microrganismos anaeróbios facultativos ou nitrato-redutores reduzem o N-NO_3^- pelo uso do mesmo como aceptor de elétrons na fosforilação oxidativa da sua cadeia respiratória. Áreas úmidas são eficazes na remoção de nitratos através do processo de desnitrificação onde o N-NO_3^- é reduzido por bactérias anaeróbicas encontradas em condições anaeróbicas a N_2 (ZEDLER *et al.*, 2005). Normalmente a redução microbiológica de nitratos envolve três tipos de processos: a) redução dissimulatória, b) autotróficos e c) desnitrificação heterotrófica. Embora microorganismos nitrato-redutores apresentem uma grande plasticidade à disponibilidade de oxigênio, a maioria dos desnitrificantes usam o nitrato como aceptor final de elétrons sob condições anóxicas (BOUGON *et al.*, 2012). A Figura 26 ilustra o comportamento do N-NO_3^- para os diferentes transectos em profundidade resultado da coleta de 108 amostras ao longo do período de monitoramento que foi de março a junho de 2013.

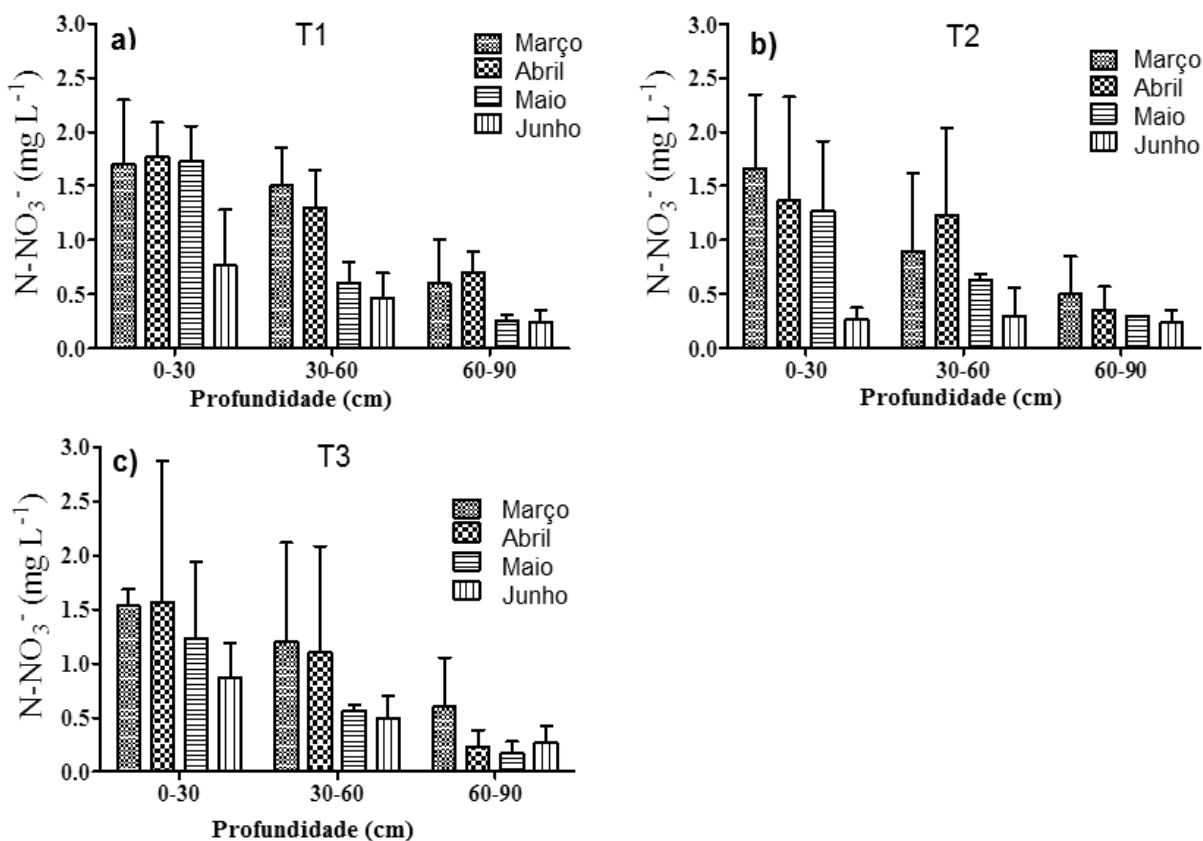


Figura 26. Concentração do N-NO_3^- em profundidade de 0 a 30, 30 a 60, 60 a 90 cm para os transectos T1, T2 e T3 durante os meses de março, abril, maio e junho de 2015.

Palmer *et al* (2010) avaliaram o processo de desnitrificação em turfas ácidas, e verificaram que a redução do pH promoveu um aumento nas taxas de desnitrificação. O autor sugere que esses ambientes abrigam comunidades desnitrificadoras tolerantes a ambientes ácidos capazes de desnitrificação completa (PALMER *et al.*, 2010). A concentração de N-NO_3^- variou temporalmente ($p < 0,05$), apresentando concentrações mais elevadas durante os meses de março/2013, abril/2013 e maio/2013. Estes valores podem estar associados ao escoamento superficial de áreas agrícolas a montante, pois as maiores concentrações aconteceram no período em que foi realizada aplicação de fertilizantes (adubação de plantio e cobertura).

O nitrogênio transportado de áreas agrícolas ocorre tanto na forma solúvel (N-NO_3^- e N-NH_4^+) como na forma particulada ($\text{N-orgânico} + \text{N-mineral}$ associada ao sedimento). O nitrogênio orgânico e amoniacal transportado via escoamento superficial podem ser convertidas em N-NO_3^- por microorganismos caracterizando essas formas de nitrogênio como fontes potenciais de contaminação da água pelo N-NO_3^- (BERTOL, *et al.*, 2005). O N-NO_3^- é mundialmente preocupante como poluente de recursos hídricos subterrâneos e superficiais pelo uso em bacias com grande atividade agrícola. No CHA o N-NO_3^- pode ter sido reduzido pela ausência de oxigênio nas camadas mais profundas ou ter sido assimilado por microorganismos (BALDWIN *et al.*, 2000; PAGE *et al.*, 2011). A complexidade desses ambientes pode sugerir ainda uma outra via para a presença de N-NO_3^- no campo hidrófilo de altitude. Parte do N-NO_3^- pode ser resultado da transformação do processo de nitrificação do NH_4^+ localizado em profundidades com ausência de oxigênio que, ao entrar em contato com camadas superficiais mais oxidadas pode ter sido convertido a N-NO_3^- (SOUSA *et al.*, 2009). Todavia, mesmo com a formação de N-NO_3^- a partir de fontes autóctones, a variação entre os meses e a coincidência com as épocas de maior uso de fertilizantes na área sugerem que boa parte pode ser proveniente da agricultura.

4.6. Fósforo em amostras de água

A concentração de fósforo na solução do solo do campo hidrófilo para as diferentes profundidades variou de 0,3 a 2,1 mg L^{-1} para 0 a 30 cm, com média de 0,8 mg L^{-1} , de 0,06 e 1,4 mg L^{-1} , com média de 0,4 mg L^{-1} para 30 a 60 cm e de 0 a 0,13

mg L⁻¹, com média de 0,02 mg L⁻¹ para 60 a 90 cm. Para os transectos T1, T2 e T3, não foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) sendo entretanto, as concentrações mais elevadas encontradas em T1 para o mês de março (Figura 27).

Assim como o N-NO₃⁻, o fósforo total não possui regulamentação para os valores máximos permitidos em águas subterrâneas. Sendo assim, utilizou-se então como critério, os valores máximos permitidos de fósforo total disponibilizados pela resolução CONAMA nº 357/2005, a qual é aplicada a águas superficiais. De acordo com a Resolução nº 357/2005, os valores máximos permitidos variam entre 0,02 e 0,15 mg L⁻¹, dependendo do ambiente e da classe do corpo hídrico lóticos e lênticos respectivamente. O campo hidrófilo de altitude apresentou, portanto, valores de fósforo muito acima do permitido pela legislação brasileira. O fósforo é transportado via escoamento superficial de áreas agrícolas tanto na forma solúvel como associado ao sedimento.

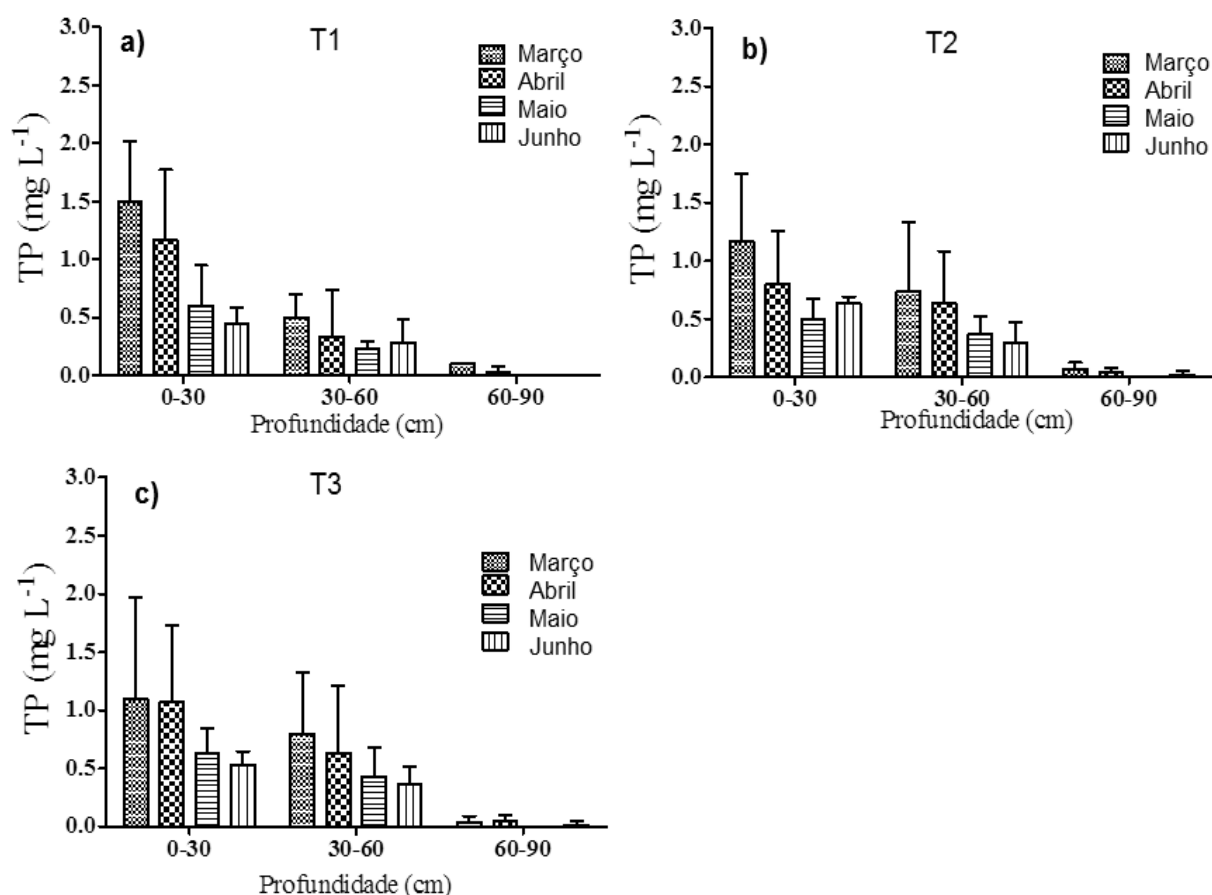


Figura 27. Concentração do fósforo total (TP) em profundidade de 0 a 30 cm, 30 a 60 cm, 60 a 90 cm para os transectos T1, T2 e T3 durante os meses de março, abril, maio e junho de 2015

Entretanto, normalmente a fração associada ao sedimento é predominante, o que pode favorecer o acúmulo desse elemento nas camadas mais próximas da superfície do CHA. Ebeling (2010) encontrou valores de fósforo em Organossolos de até 51 mg L⁻¹ sob influência antrópica com acúmulo principalmente nas camadas superiores.

Observou-se também, um aumento considerável na densidade do solo entre 20 e 40 cm de profundidade, fato que vai ao encontro com as concentrações de fósforo, pois favorece a deposição desse elemento nas camadas superiores. Além disso, a presença de processos erosivos visível na área de produção (Figura 9) e o uso intenso de fertilizantes provoca o acúmulo de nutrientes na superfície do solo, que podem ser transportados via escoamento superficial principalmente na ausência de terraceamento agrícola (BERTOL *et al.*, 2010).

Já foi demonstrado que turfeiras côncavas recebem nutrientes a partir de solos de encosta mineral, possuem pH acima de 4 e concentrações de soluto e nutrientes mais elevados na superfície (MOROZOVA *et al.*, 2003). Lima *et al.*, (2005) verificaram concentrações de fósforo em solos de várzea com concentrações 2 mg L⁻¹ durante períodos de inundações. Observou-se que as maiores concentrações ocorreram nos meses de março e abril ($p < 0,05$). Assim como o N-NO₃⁻, boa parte do fósforo pode ser proveniente principalmente da área agrícola, coincidindo provavelmente com os períodos de realização de adubação, já que o plantio do milho ocorreu no início de março/2013, sendo, portanto, realizado adubações de plantio e cobertura dentro de um intervalo de 30 dias. As concentrações de fósforo encontradas para o mês de março quando ocorreu maiores precipitações, caracterizando transporte do fósforo pelo escoamento superficial, principalmente a fração particulada.

4.7. Monitoramento de pesticidas no CHA

Os pesticidas quantificados foram atrazina, clorpirifós, Fluazipop-p-butil, lambda-cialotrina e lactofen. Os resultados estão descritos apenas para profundidade de 0 a 30 cm, não sendo detectado nenhum valor de pesticida para as profundidades de 30 a 60; e 60 a 90 cm, tanto para as nas amostras de água como de solo. A análise

de variância mostrou que houve efeito estatístico significativo para os fatores transecto e mês de coleta.

Amostras de solo

A Figura 28 apresenta a concentração média para todos os pesticidas nas amostras de solo para os transectos T1, T2 e T3. As maiores concentrações no solo, foram encontradas para o herbicida atrazina e o inseticida clorpirifós ($p < 0,05$), com valores máximos de 1,3 e 1,08 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e média 0,55 e 0,39 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para T1 respectivamente. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre T1 e os demais transectos. De cinquenta e duas detecções (52) de pesticidas em amostras de solo, 33 % foi representado pelo herbicida atrazina e 27 % pelo clorpirifós.

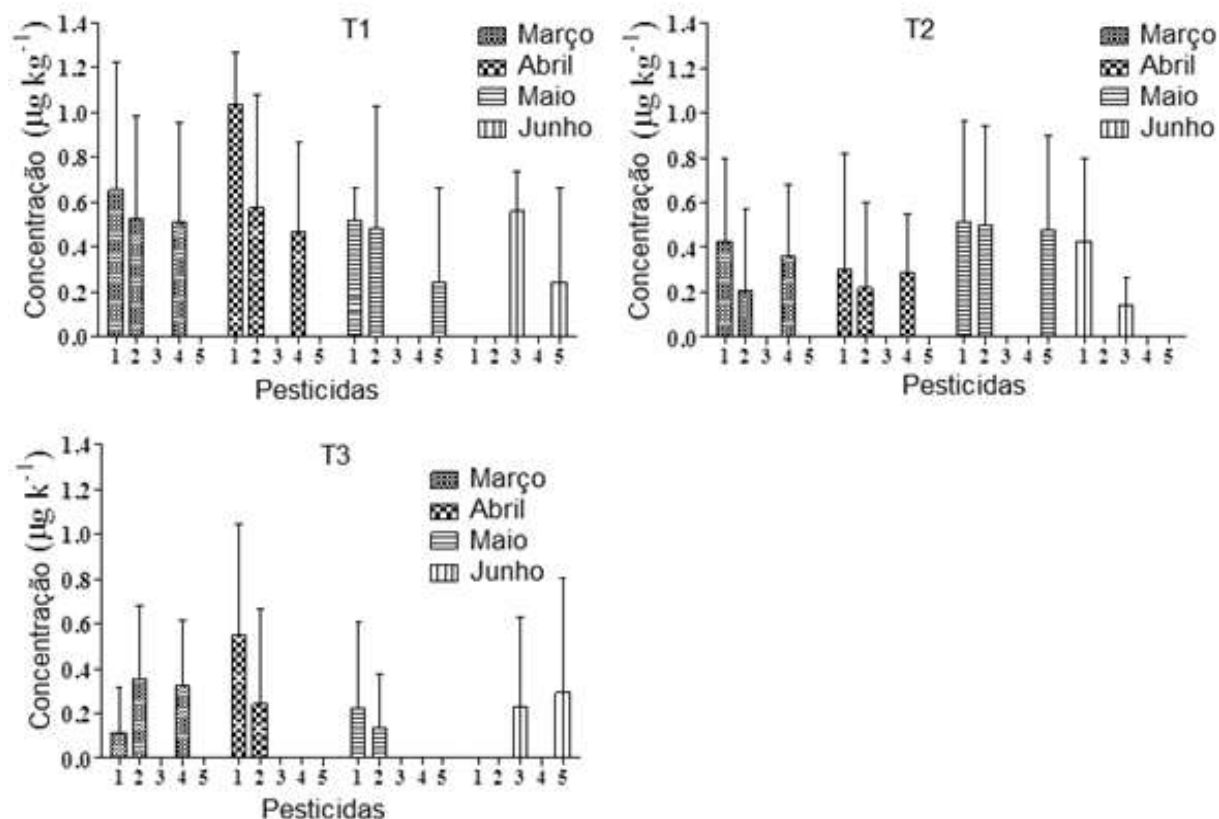


Figura 28. Concentração de pesticidas atrazina (1), clorpirifós (2), fluazifop-p-butilo (3), lambda-cialotrina, (4) lactofen (5), em amostras de solo na profundidade de 0 a 30 cm para transectos T1, T2 e T3 para o ano de 2013.

Por se um pesticida básico, a atrazina pode receber um íon hidrogênio (H^+) no nitrogênio do anel heterocíclico, facilitando assim, a sua adsorção em superfícies carregadas negativamente (PEIXOTO et al., 2000). A protonação da atrazina diminui sua lixiviação, todavia, há um favorecimento de contaminação dos recursos hídricos superficiais pelo transporte via escoamento superficial. Já o clorpirifós, apresenta características mais hidrofóbicas, proporcionando maior afinidade com a matéria orgânica e o sedimento. A atrazina que possui caráter mais hidrofílico, apresenta maior potencial de lixiviação no perfil do solo, sendo, porém, encontrada também associada ao sedimento em águas superficiais.

Depois da atrazina e do clorpirifós, o lambda-cialotrina foi o pesticida que apresentou as maiores concentrações, com valores de $0,78 \mu g \text{ kg}^{-1}$ e média e $0,24 \mu g \text{ kg}^{-1}$, representando 19 % das detecções de pesticidas em amostras de solo. Os inseticidas clorpirifós e lambdacialotrina são produtos utilizados com frequência na cultura do milho, feijão, soja, trigo e feijão das águas cultivadas no entorno do CHA. Sua utilização no controle de pragas, ocorre em função do índice de infestação, podendo ser aplicado de acordo com a necessidade durante o ciclo dessas culturas. O lambda-cialotrina também apresenta elevado coeficiente de partição octanol/água ($K_{ow}=157.000$), e pode ser bioacumulado com grande facilidade. Resíduos de lambda-cialotrina foram detectados em escoamento superficial de irrigação e chuva natural tanto em amostras de água como de sedimento coletadas nos conselhos de Imperial, Monterey, Stanislaus, nos Estados Unidos (STARNER et al., 2005).

Além de apresentar as maiores concentrações, a atrazina, o clorpirifós e o lambdacialotrina também foram os pesticidas mais frequentes nas amostras de solo. Segundo Mudhoo *et al.* (2011) em condições ambientais, a atrazina pode ser degradada por uma grande variedade de microorganismos, como por exemplo *Pseudomonas*, *Agrobacterium radiobacter* e *Nocardioides sp*, que tem a capacidade de mineralizar este pesticida a CO_2 com “start” inicial dado pela hidrólise (CHEYNS et al., 2010). A hidrólise pode acelerar o processo de degradação da atrazina, dando condições para que ocorra a degradação microbiana (FREIRE et al., 2004). A ocorrência do nível do freático mais baixo em relação ao do solo (Figura 23) em T1 pode ter contribuído para a persistência dos pesticidas neste transecto.

O fluazifop-p-butil e o lactofen foram usados com menor frequência, apresentando assim, representando apenas 11 e 9,6 % dos pesticidas em amostras de solo. O lactofen é normalmente utilizado no controle do cipó corda de viola

(Ipomoea purpurea) em reboleiras, enquanto que o fluazifop-p-butil foi utilizado no controle de plantas voluntárias ou tigueras que restaram de cultivos anteriores.

De maneira geral, as menores concentrações ocorreram em T3, onde o nível do freático esteve mais próximo da superfície, o que pode ter acelerado a degradação destes pesticidas por meio da hidrólise. Pode ter ocorrido também, a presença de fluxos preferenciais, assim com aplicações próximo a T1 (Figura 9) nas bordas do CHA com o intuito de controlar sementeiras de ervas daninhas como *Portulaca oleracea* e *Brachiaria plantaginea* foi verificada. Além disso, aplicações de atrazina foram realizadas em pré-plantio e pós-emergência normal e tardia após a semeadura do milho, corroborando com os maiores valores encontrados no mês de março (plantio) com subsequente aplicação no mês de abril.

Outro aspecto que deve ser ressaltado, é que o CHA encontra-se em um relevo convergente com formato relativamente côncavo (abaciado) em toda sua extensão, de modo que o transporte de pesticidas e outros poluentes em suspensão no escoamento superficial é favorecido, que são transportados do terço superior e médio da encosta para a parte. O teste de comparação de médias envolvendo todo o conjunto de pesticidas detectados em amostras de solo para os meses de março, abril, maio e junho de 2013, demonstrou que não houve diferenças entre os meses de coleta ($p < 0,05$). Entretanto, verificou-se que o mês de abril apresentou as maiores concentrações para atrazina, sendo os menores resultados encontrados para Lactofen em junho.

Durante o período monitorado a atrazina apresentou concentrações variando de 1,3 e 1,08 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e média de 0,6 e 0,37 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o mês de abril e maio respectivamente. O inseticida piretróide lambdacialotrina foi mais frequente no mês de março, enquanto que o organofosforado clorpirifós prevaleceu no mês de maio. Estes inseticidas são utilizados no controle de pragas da cultura do milho como *Spodoptera frugiperda*, *Agrotis ipsilon* e *Empoasca kraemeri* entre outras. Ambos os inseticidas, clorpirifós e lambdacialotrina, apresentam potencial de transporte via escoamento superficial associados ao sedimento (et al., 2009). Individualmente, as concentrações dos pesticidas estiveram abaixo dos valores máximos permitidos para a legislação Brasileira e Estados Unidos. Entretanto, de acordo com a norma geral regida pela diretiva 98/83/CE da União Europeia, que é a mais restritiva, praticamente todos os pesticidas estariam acima dos valores máximos permitidos. A Figura 29 demonstra a tendência de uso dos pesticidas para o período de monitoramento. O

maior volume de transporte de pesticidas obedeceu a seguinte tendência abril>março>maio>junho (Figura 29).

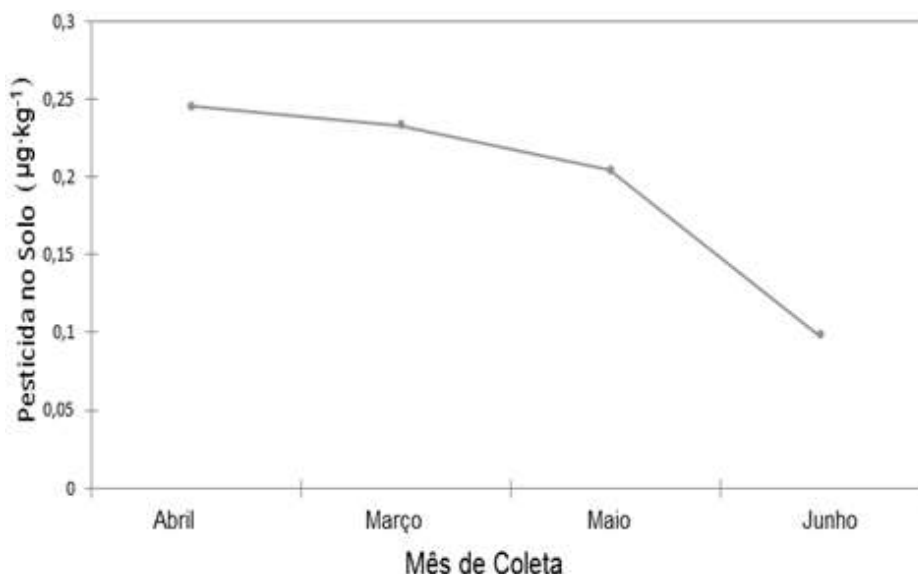


Figura 29. Tendência de ocorrência mensal do conjunto de pesticidas (atrazina, clorpirifós, fluazifop-p-butil, lambdacialotrina e lactofen) com cálculo da concentração média, incluído todas moléculas (detectadas e não detectadas) no solo para o período monitorado.

A Figura 30 demonstra o volume total de pesticida transportado mensalmente a partir do sistema de produção agrícola. Pode se observar que o manejo utilizado na área não está adequado para evitar o transporte de poluentes. O valor acumulado de pesticidas provenientes do sistema de produção agrícola para o mês de abril/2013, por exemplo, ultrapassou os valores de $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Os pesticidas atrazina, seguido pelo clorpirifós e o lambda-cialotrina contribuíram com maior percentual total transportado em amostras de solo.

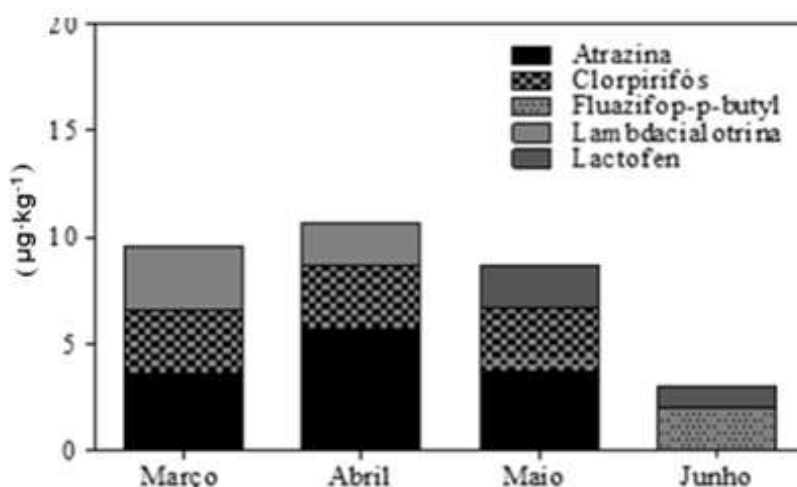


Figura 30. Valor acumulado para conjunto de pesticidas quantificados mensalmente em amostras de solo para todos os transectos no ano de 2013.

Amostras de água

Para as amostras de água, as maiores concentrações também foram encontradas para a atrazina, sendo T1 a porção da área de maior ocorrência, com valores máximos de $1,20 \mu\text{g L}^{-1}$ e média de $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$. A atrazina é utilizada para controle de diversas plantas daninhas. Verificou-se que além das pulverizações usuais nas culturas, aplicações com este pesticida foram realizadas nas bordas do campo hidrófilo de altitude (), contribuindo para que a atrazina representasse 37 % dos pesticidas detectados em 32 amostras de água. As concentrações médias para cada pesticida em água estão apresentadas na Figura 31.

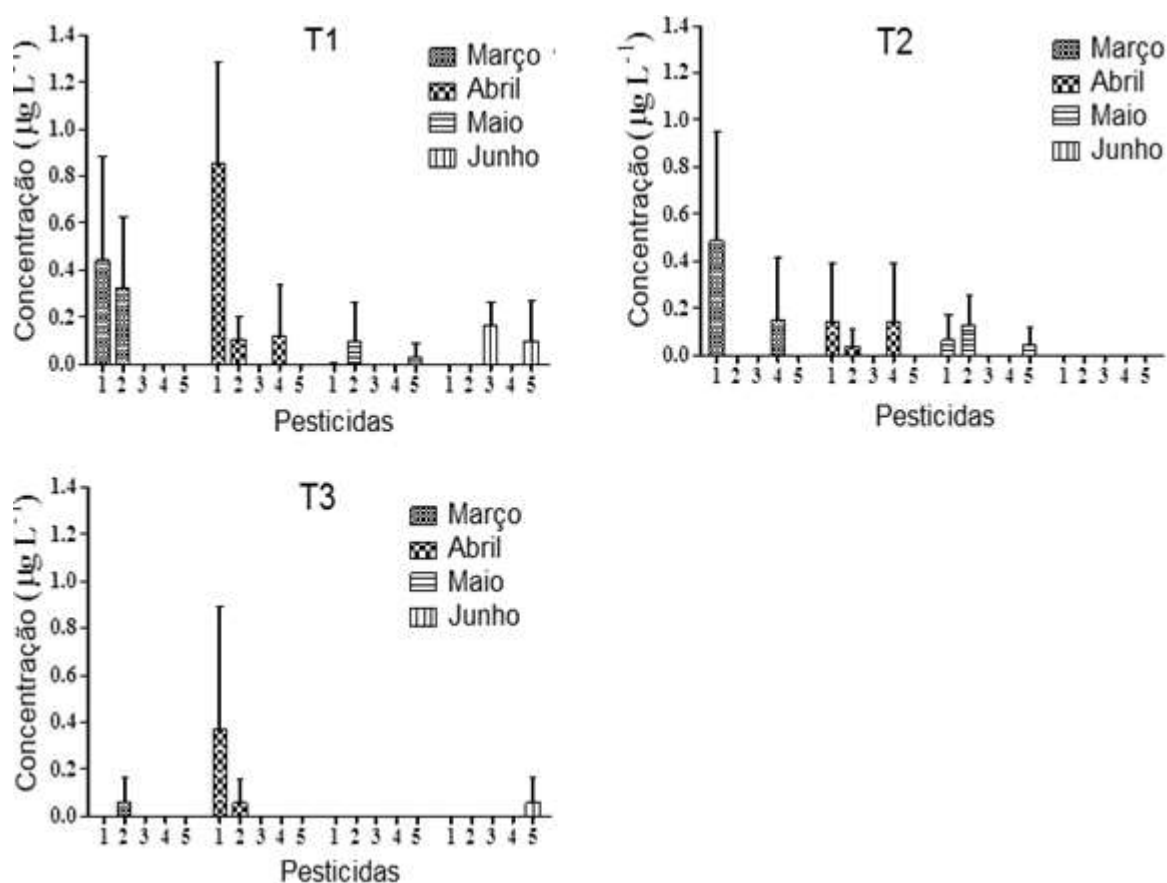


Figura 31. Concentração de pesticidas atrazina (1), clorpirifós (2), fluazifop-p-butilo (3), lambda-cialotrina, (4) lactofen (5), em amostras de água na profundidade de 0-30 cm para transectos T1, T2 e T3 para o ano de 2013.

As menores concentrações de atrazina encontradas nas amostras pode estar associada à hidrólise da atrazina, que é fortemente dependente do pH e pode ser potencializada em até 10 vezes na presença de ácidos húmicos (PROSEN *et al.*, 2005).

Armstrong *et al.* (1974) que a taxa de hidrólise do herbicida atrazina tende a aumentar em solos com baixos valores de pH e altos teores de matéria orgânica, onde a acidez elevada provoca protonação dos átomos de nitrogênio (no anel ou na cadeia), propiciando o deslocamento nucleofílico da molécula de cloro (na ligação C-Cl) pela molécula de água. Já a matéria orgânica funciona como catalisador durante a hidrólise.

O clorpirifós foi o segundo pesticida mais encontrado, representando 31 % das detecções nas análises cromatográficas em amostras de água. Todavia a concentração do clorpirifós foi muito inferior a concentração encontrada em amostras de solo. Além de apresentar maior afinidade a matéria orgânica ($K_{oc}=8.151$) e tendência de bioacumular ($\log K_{ow}=4,7$). Lutnicka *et al.* (1999) demonstraram em seus estudos que cinética de degradação do pesticida na concentração de 8,4 a 42 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi de primeira ordem, com tempo de meia-vida entre 0,5 a 7 dias em um ecossistema aquático.

A degradação do clorpirifós pode ocorrer tanto por fatores abióticos (hidrólise, pH, temperatura) como por microorganismos, resultando em dois metabólitos: o TCP e TMP (RACKE *et al.*, 1994). Yang *et al.*, (2005) observaram que a degradação microbiana é o principal mecanismo de dissipação do clorpirifós, e afirmam que a atuação microbiana é mais intensa quando associada aos processos de abióticos como hidrólise e adsorção. As condições de hidromorfismo e altos teores de carbono orgânicos vem de encontro com esta afirmação, podendo desta forma favorecer a biodegradação do clorpirifós em meio a processos abiótico.

O inseticida lambdacialotrina foi encontrado em 12 % das detecções em amostras de água, as concentrações também foram inferiores em relação as amostras de solo. A dissipação do inseticida lambdacialotrina foi observada rapidamente na coluna d'água dentro de um prazo de 2 dias logo após aplicação em valas aquáticas a concentrações recomendadas para o controle de pragas na agricultura (ARTS *et al.*, 2006). A mitigação do lambdacialotrina foi observada em valas que receberam escoamento agrícola. Embora a concentração inicial do escoamento fosse de 374 $\mu\text{g L}^{-1}$ de lambda-cialotrina, houve uma redução deste para 5,23 mg L^{-1} em 7 dias. Os processos de redução podem ser atribuídos a retenção e as macrófitas presentes na área (BENNETT *et al.*, 2005).

Foi verificado uma adsorção intensa e irreversível do lambdacialotrina em microambiente com condições controladas contendo água, sedimentos e macrófitas de uma lagoa. A degradação do mesmo ocorreu por clivagem da ligação éster e o

tempo de meia vida de menos de 3 horas (HAND *et al.*, 2001). Condições encontradas nas valas podem ser muito similares aos CHA, seja no hidromorfismo, teor de carbono e sedimento, assim como na diversidade de espécies vegetais, proporcionando a dissipação deste inseticida por meio da interação de vários mecanismos.

Os herbicidas fluazifop-p-butil e o lactofen contribuíram ambos com 9 % cada, para o total de trinta e duas detecções em amostras de água. Tanto o fluazifop-p-butil quanto o lactofen foram encontrados em concentrações muito baixas. Estes herbicidas são mais utilizados em lavouras da soja, feijão, pinus normalmente cultivadas no entorno do CHA para controle em reboleiras de ervas daninhas como “tigueras”, resultado do banco de sementes remanescentes de outras culturas que causam problemas em culturas subsequentes.

Entre os meses de coleta, as maiores concentrações foram encontradas para o herbicida atrazina e o inseticida clorpirifós durante os meses de março e abril/2013 (Figura 31). O inseticida piretróide lambdacialotrina apresentou depois da atrazina e do clorpirifós, as maiores concentrações para o mês de abril/2013, sendo, porém, duas vezes menor que nas amostras de solo. As concentrações encontradas estão de acordo com as principais normas brasileiras (portaria M.S. de 2914/2011, resolução CONAMA 357/2005 e resolução CONAMA 396/2008) para os valores máximos permitidos para atrazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) e clorpirifós ($30 \mu\text{g L}^{-1}$).

Contudo, estes valores seriam dados como inadequados com respeito a legislação internacional mais restritiva como a diretiva 98/83/CE, estipuladas para os países da União Européia. Mesmo com concentrações inferiores em comparação com as amostras de solo, a avaliação mensal de pesticidas em amostras de água apresentou as mesmas tendências das amostras de solo, permitindo inferir que, a ocorrência dos pesticidas está relacionada com os períodos de aplicação e (Figura 30). A ordem de grande de pesticidas transportados obedeceu a seguinte tendência abril>março>maio>junho (Figura 32).

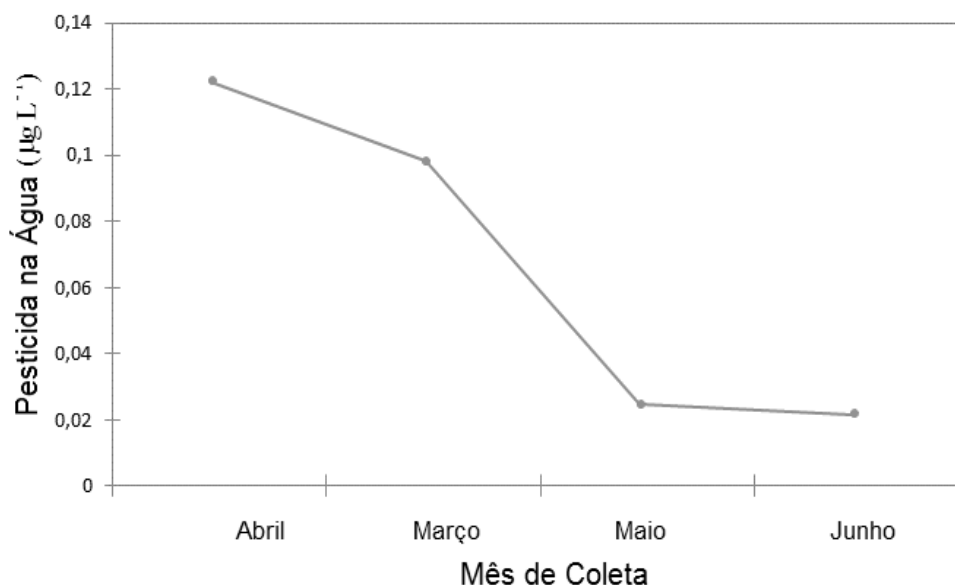


Figura 32. Tendência de ocorrência mensal do conjunto de pesticidas (atrazina, clorpirifós, fluazifop-p-butil, lambdacialotrina e lactofen) com cálculo da concentração média, incluído todas moléculas (detectadas e não detectadas) na água para o período monitorado

A soma de todas as moléculas dos pesticidas para o mês de abril/2013, ultrapassou os $4 \mu\text{g L}^{-1}$, no qual a atrazina foi predominante (Figura 33). Por ser considerado um poluidor de águas subterrâneas, o herbicida atrazina teve seu uso proibido na União Européia em 2004.

De acordo com Gama *et al.*, (2013) a atrazina pode ser encontrada em águas superficiais, subterrâneas e no solo, o clorpirifós tanto em águas superficiais como adsorvidos ao sedimento e o lambdacialotrina apresenta maior tendência de ser encontrado adsorvido em sedimento. O ambiente apresenta uma grande capacidade de degradação de pesticidas, entretanto, o uso constante e intenso na agricultura pode ir além da capacidade de depuração dessas substâncias. A adoção de novas práticas e/ou ferramentas se faz necessária para reduzir os impactos desses poluentes.

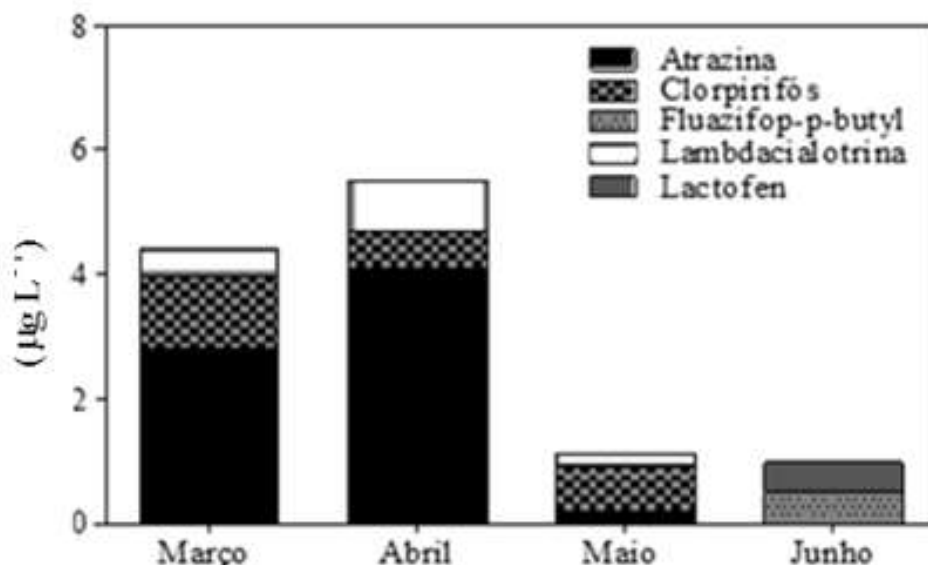


Figura 33. Valor acumulado para conjunto de pesticidas quantificados mensalmente em amostras de água para todos os transectos no ano de 2013.

4.8. Resultados da aplicação em parcelas

O ensaio de campo com os 5 pesticidas foi instalado dia janeiro de 2014 e as amostras foram coletadas 7, 14, 21 e 28 dias após a aplicação. A precipitação acumulada foi de 150 mm. Entre os intervalos de coleta o volume a precipitação acumulada foi de 47,2 mm, 48,2 mm, 54 mm e 0,8 mm, e a temperatura variou de 20 a 32 °C. O nível médio do lençol freático foi de – 2 cm. O pH médio foi de 5,2, 4,87 e 4,78 para as profundidades de 0 a 30; 30 a 60, e 60 a 90 cm, respectivamente. A concentração de nitrato e de fósforo foi muito inferior ao do período de monitoramento (março, abril, maio e junho de 2013) variando de 0 a 0,66 mg L⁻¹ para nitrato e de 0 a 6 mg L⁻¹ para fósforo (Figura 34). Para nitrato as baixas concentrações podem estar associadas a duas possíveis causas: a) o nitrato foi utilizado como aceptor de elétrons na degradação dos pesticidas e b) durante o período em que foi realizado o teste de campo não ocorreu nenhuma aplicação de fertilizantes nitrogenados pelo cultivo de leguminosa que são menos exigentes nesse nutriente. O fósforo mesmo em níveis muito inferiores ao período de monitoramento ainda esteve acima dos limites máximos permitido pela resolução nº 357/2005 que variam entre 0,02 e 0,15 mg L⁻¹, dependendo do ambiente e da classe do corpo hídrico

(lóticos e lânticos). A biodegradação da atrazina por uma bactéria isolada (M91-3) em condições aeróbicas foi observada com mineralização do herbicida, formação de metabolitos e desnitrificação NO_3^- . A bactéria utilizou a atrazina como fonte de carbono e o NO_3^- como aceptor de elétrons. O metabolito hidroxiatrazina foi quantificado por HPLC. Verificou-se a clivagem do anel por meio do aumento do CO_2 no meio, enquanto que a desnitrificação foi confirmada com a detecção de N_2 (CRAWFORD *et al.*, 1998).

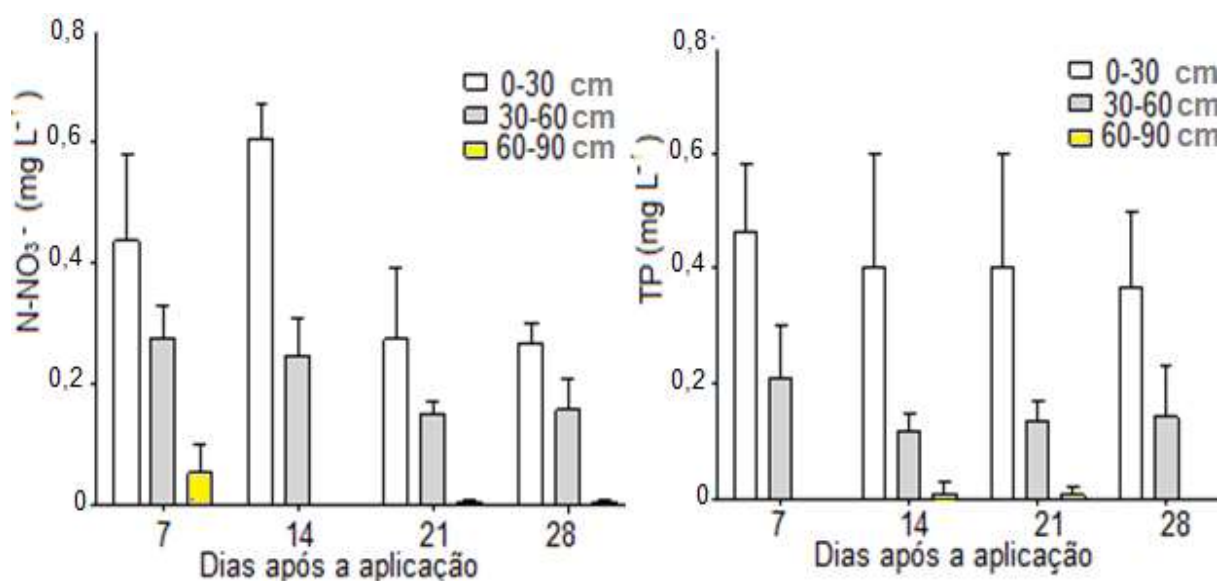


Figura 34. Concentração de nitrato (N-NO_3^-) e fósforo total (TP) durante o ensaio de campo em parcelas no campo hidrófilo de altitude.

Atrazina

O estudo com parcelas de campo demonstrou que os pesticidas clorpirifós, fluazifop-p-butil o lambdacialotrina e o lactofen apresentam menor potencial de contaminação de águas subterrâneas quando comparados a atrazina, pois esses pesticidas foram encontrados em menores concentrações, em maior parte adsorvidos ao solo e não foram encontrados a profundidades de 60 a 90 cm. Segundo os critérios do EPA, a atrazina é considerado um potencial contaminante de águas subterrâneas (DORES *et al.*, 2001). A atrazina foi o único pesticida detectado em todas as profundidades (Figura 35). Ao contrário do que foi observado no monitoramento (março, abril, maio e junho de 2013), as maiores concentrações de atrazina foram encontradas nas amostras de água. Três fatores devem ser levados em conta para

isso no estudo desenvolvido com parcelas experimentais de campo: a) A precipitação acumulada durante as quatro coletas foi superior (150 mm) ultrapassando a precipitação de todos os meses de coleta durante o período de monitoramento, com exceção do mês de março que foi de 180 mm, b) a incidência direta da precipitação sobre as parcelas introduzidas no solo a profundidades de 15 cm pode ter favorecido o fluxo vertical ao contrário de uma condição natural não delimitada onde há probabilidade de ocorrer escoamento superficial, c) a aplicação diretamente sobre a parcela garante que não haja dissipação pesticida como ocorre durante o transporte via escoamento superficial. Estas condições podem ter contribuído para a presença da atrazina mesmo que em baixas concentrações na profundidade de 60 a 90 cm.

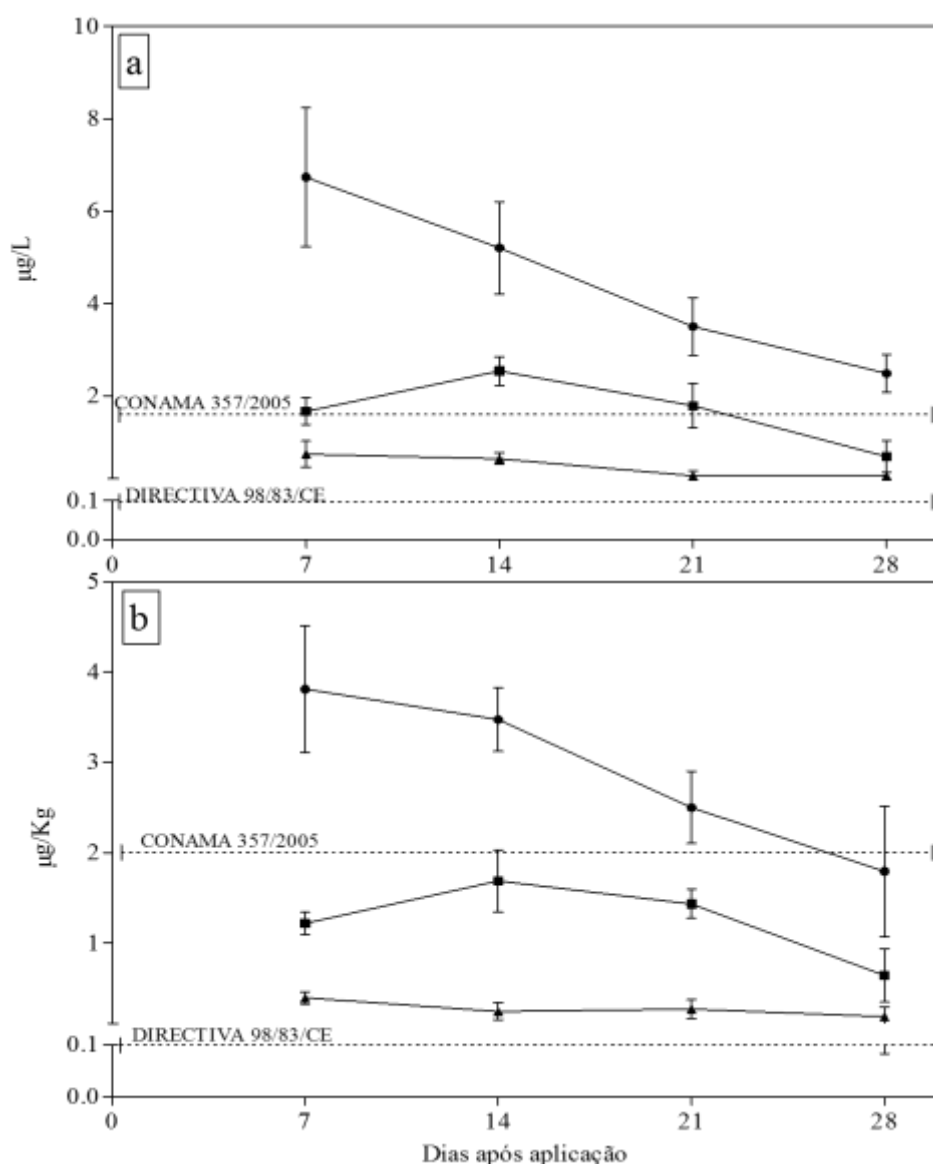


Figura 35. Concentração de atrazina em água (a) e solo (b) em diferentes profundidades (◆: 0 a 30 cm), (■: 30 a 60 cm) e (▲: 60 a 90 cm).

Durante o doutorado sanduiche em Portugal e na Espanha o estudo realizado com bioissorventes demonstrou que a atrazina necessita de um período maior para que a sorção ocorra, permitindo que o transporte vertical seja maior que os pesticidas fluazifop-p-butil e o lactofen. Todavia houve uma redução na concentração do herbicida atrazina ao final das 4 coletas. A soma das concentrações para as três profundidades amostradas foi de $3,43\mu\text{g L}^{-1}$ e $2,62\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente para água e solo na última coleta. Há que se lembrar que neste estudo não foram analisados os metabolitos de nenhum dos pesticidas estudados, que podem constituir frações expressivas após processos de transformações químicas e biológicas.

Diversos mecanismos podem ter atuado na redução da concentração inicial da atrazina, assim como dos demais pesticidas. Dentre eles pode-se destacar a hidrólise, fotólise, adsorção, biodegradação e a fitorremediação (SORENSEN *et al.*, 1993; SUSARLA *et al.*, 2002; HENRIQUE *et al.*, 2003; PIRES *et al.*, 2003; PROSEN *et al.*, 2005; GERHARDT *et al.*, 2009; GONDAR *et al.*, 2013; CARMO *et al.*, 2013). Os pesticidas podem ter sido removidos pelas plantas do campo hidrófilo de altitude, pois visualmente observou-se um amarelecimento das plantas presentes nas três parcelas durante a segunda coleta com posterior recuperação. Uma vez absorvidos, os pesticidas podem ser armazenados no tecido vegetal ou decompostos em outros produtos com mais ou menos toxicidade do que o composto original (NAVARRO *et al.*, 2007). Doses de atrazina aplicadas de acordo com a recomendação de campo foram removidas com grande eficácia pela macrófita *Peploides Ludwigia* (Leguminosa) de solos alagados. Absorção de atrazine por esta leguminosa foi de $9.817,1\mu\text{g/kg}$ em 48 horas (BOULDIN *et al.*, 2006). O campo hidrófilo de altitude é habitado por grande diversidade espécies adaptadas a condições hidromórficos que podem ter atuado nesse processo.

A degradação fotolítica do herbicida atrazina foi estudado por Xiaozhen *et al.*, (2005), que verificaram que a granulometria do solo, valor de pH, umidade, teor de matéria orgânica e ácidos húmicos podem afetar a fotodegradação da atrazina no solo. Segundo esta pesquisa a degradação ocorre principalmente na superfície do solo, sendo catalisada em condição de alta umidade, partículas com alta superfície específica e pH variando de 3,34 a 5,58. Tais condições são satisfeitas pelos CHA que apresentaram valores de pH variando de 4,7 a 5,6, alto teor de umidade e alta superfície específica presente no carbono orgânico do solo.

Entretanto uma das principais vias de degradação da atrazina no meio ambiente são a hidrólise e a biodegradação (JESSEE *et al.*, 1983; GHOSH *et al.*; 2004). No CHA a degradação da atrazina pode ocorrer tanto via aeróbia nas camadas superficiais onde o potencial redox (eh) foi positivo como em maior profundidade por microorganismos anaeróbicos. Microorganismos anaeróbicos foram capazes de degradar 30µg/mL de atrazina em sete dias em um estudo de laboratório, não havendo degradação no tratamento controle não inoculado (JESSEE *et al.*, 1983). A mineralização da atrazina também foi observada em experimentos contendo microorganismos anaeróbios na presença de glicólise como cometabólico (Ghosh *et al.*, 2004). A remoção da atrazina variou de 43 a 45% com um TDH de 5 dias. Há uma grande diversidade formado de grupos filiados principalmente com o Ácido-bactéria, Alphaproteobacteria, Verrucomicrobia, actinobactérias, Deltaproteobacteria, Chloroflexi e Planctomycetes em área úmida (DEDYSH *et al.*, 2006). Além da grande diversidade de bactérias, há uma grande comunidade fungica presente em áreas úmidas que atuam diretamente na degrada de poluentes (ANDERSEN *et al.*, 2013). A Figura 36 ilustra a biodegradação da atrazina no solo. As reduções das concentrações de NO_3^- podem estar associadas ao uso pelo microorganismos anaeróbios durante o processo de biodegradação da atrazina.

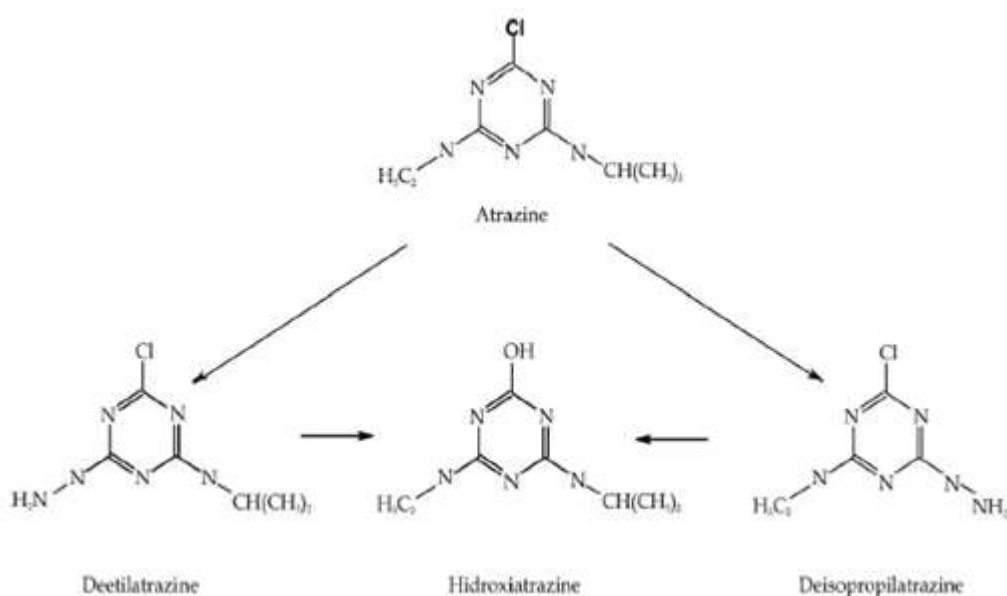


Figura 36. Atrazina e estruturas dos metabolitos ambientais
Fonte: Adaptada de Enoch *et al* (2007).

Os ácidos húmicos também podem formar ligações por pontes de H com os radicais complementares da atrazina (Figura 37). A ligação de H constitui importante mecanismo de sorção em várias substâncias húmicas, assim como os minerais de argila, com seus inúmeros radicais com oxigênio (-O) e hidroxilas (-OH), podem sorver pesticidas que apresentam polaridade não são ionizáveis.

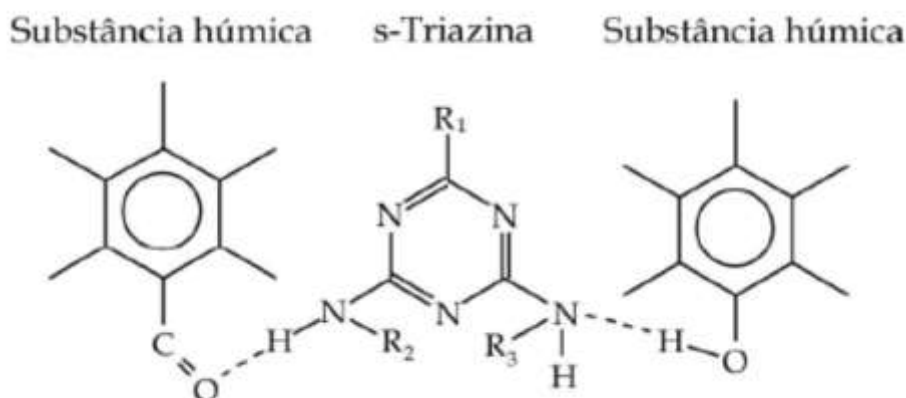


Figura 37. Sorção de atrazina por substancias húmicas.
Fonte: Senesi (1992)

Clorpirifós

O clorpirifós apresentou em todas as coletas concentrações inferiores aos limites máximos admitidos pela portaria M.S. de 2914/2011, resolução CONAMA 357/2005 e resolução CONAMA 396/2008 ($30 \mu\text{g L}^{-1}$). Para a última amostragem a soma das concentrações para as duas profundidades amostradas foi de $1,82 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,13 \mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente para água e solo (Figura 38). Com elevado teor de adsorção normalizado ao carbono orgânico ($K_{oc}=8.151$) o clorpirifós não é considerado um potencial contaminante de águas subterrâneas devido à sua alta afinidade pela matéria orgânica do solo (DORES *et al.*, 2001), sendo, porém, contaminante de águas superficiais, podendo ser transportados superficialmente em suspensão. O processo de sorção foi favorecido pelo alto teor de C_{org} nas camadas superficiais do CHA que variou de 256 a 278 g kg^{-1} .

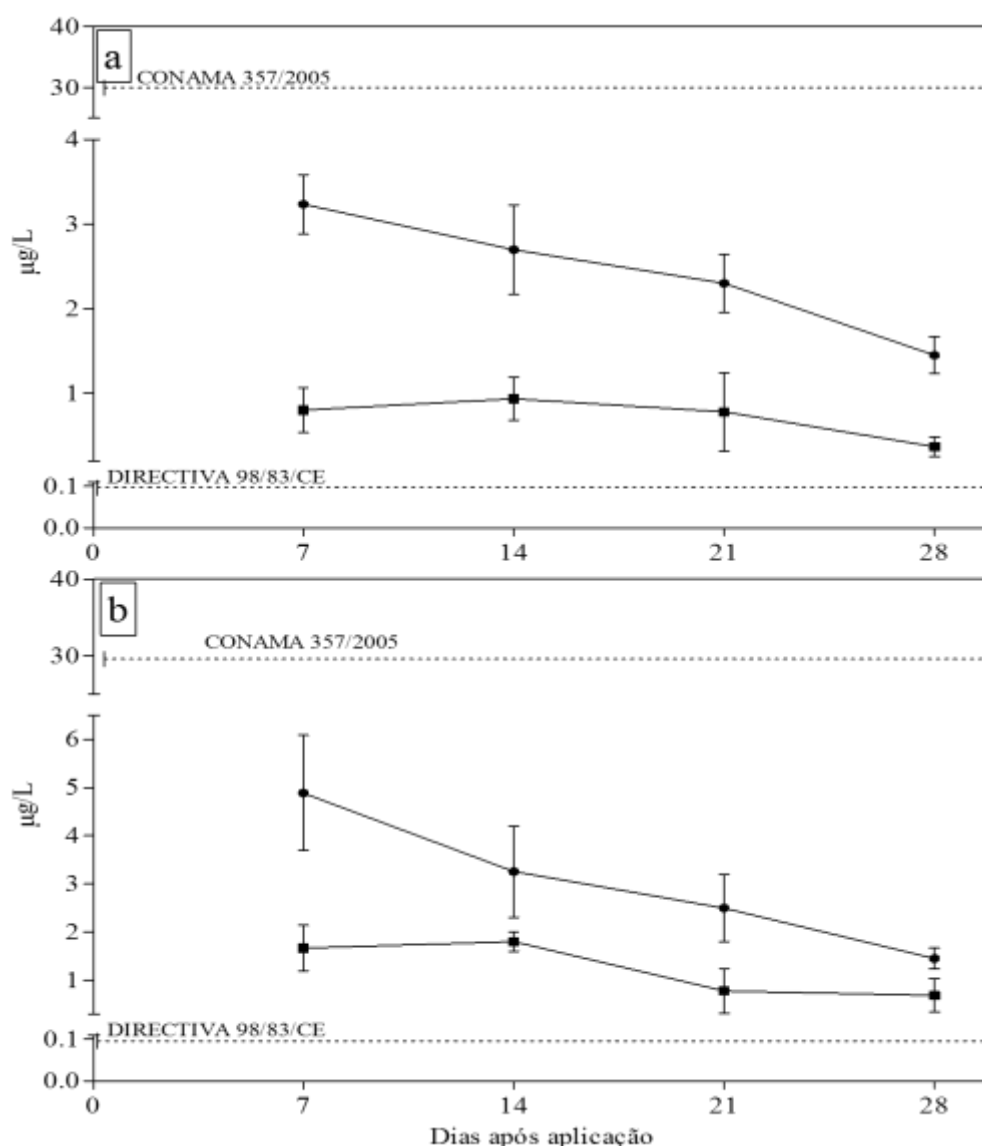


Figura 38. Concentração de clorpirifós em água (a) e solo (b) em diferentes profundidades (—●—: 0 a 30 cm), (—■—: 30 a 60 cm).

O clorpirifós pode ser volatilizado, hidrolisado ou biodegradado (CHISHTI *et al.*, 2013). Várias espécies de bactérias e fungos podem degradar clorpirifós tanto em ambiente aquático como no solo, usando-o como uma fonte de C, N e P. De acordo com Lutnicka *et al.* (1999), este pesticida apresenta cinética de degradação de primeira ordem, com tempo de meia-vida entre 0,5 a 7 dias na água, sendo a hidrólise seguida da ação microbiana são os principais fatores pela sua mitigação no meio ambiente. Chishti *et al.* (2013b) revelam que atualmente diversos métodos estão disponíveis a desintoxicação organofosforados como o clorpirifós, todavia, a grande maioria está relacionada com a biodegradação microbiana, por meio da identificação de genes e

enzimas responsáveis pela clivagem de grupos funcionais específicos do pesticida. Agudelo *et al.* (2012) obtiveram percentuais de remoção de acima de 92 % de clorpirifós em *wetlands* construídas a partir de escoamento contendo $788 \mu\text{g L}^{-1}$ do pesticida. Segundo estes autores o sucesso da remoção resultou da ação conjunta de microorganismos e da adsorção e absorção das raízes de plantas encontrados em áreas úmidas.

Uma estirpe fungica Hu-01 foi avaliada para a hidrólise do inseticida clorpirifós em condições controladas com temperatura de 26°C e pH 6. O fungo foi utilizado 50 mg L^{-1} de clorpirifós como a única fonte de carbono, e tolerou elevadas concentrações de inseticida ($\sim 500 \text{ mg L}^{-1}$). Durante o processo de biodegradação, observou-se acumulação temporária do metabolito 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP) e diethylthiophosphoric acid (DETP). Além disso, a cinética de degradação do clorpirifós e TCP seguiu o modelo de primeira ordem, sendo o processo de degradação completo de 50 mg L^{-1} realizado em 6 dias (CHEN *et al.*, 2012). Zonas úmidas como o CHA há uma imensa gama de microorganismos como bactérias e fungos que podem ter atuado na degradação do clorpirifós, como ocorreu com a membrana de celulose recuperada utilizadas em testes preliminares na área experimental. A Figura 39 demonstra a hidrólise de clorpirifós promovida pelo fungo.

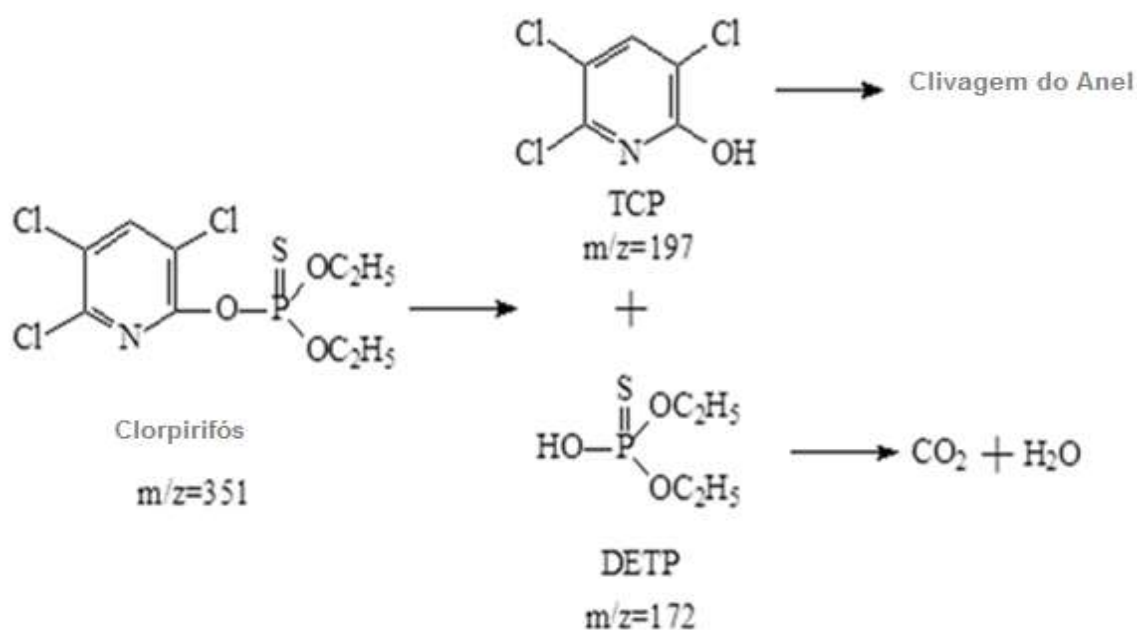


Figura 39. O caminho proposto para o clorpirifós degradação por fungo. (CHEN *et al.*, 2012)

Fluazifop-p-butyl

A concentração do fluazifop-p-butyl variou em profundidade e apresentou grande parte do princípio ativo concentrado nas amostras de solo. As concentrações totais encontradas após a última coleta para as duas profundidades amostradas foram de $1,03 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,82 \mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente para água e solo (Figura 40).

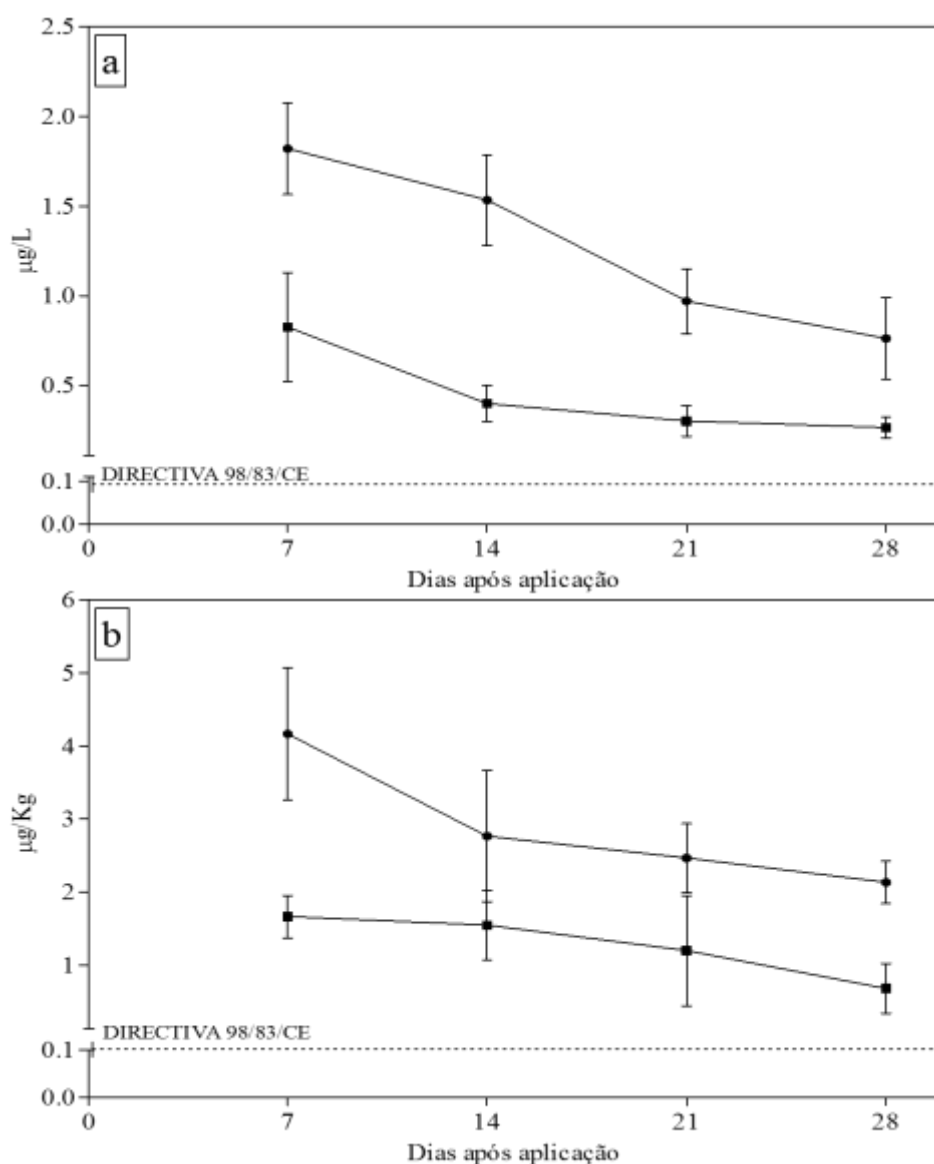


Figura 40. Concentração de fluazifop-p-butyl em água (a) e solo (b) em diferentes profundidades (\bullet : 0 a 30 cm), (\blacksquare : 30 a 60 cm).

Négre *et al.* (1988) constataram que a degradação do fluazifop-p-butyl varia em função do teor de umidade do solo. Em solo seco ao ar 40 % de 10 mg kg^{-1} de

fluazifop-p-butil foi encontrada após 21 dias de aplicação, enquanto que em solos com umidade superiores menos de 5 % da concentração de fluazifop-p-butil esteve presente após 7 dias. Estes autores verificaram ainda taxa de dissipação reduzida em solo esterilizado, concluindo que a hidrólise e a biodegradação são fundamentais para dissipação do pesticida. Observou-se também a degradação fluazifop-p-butil por uma população microbiana, onde o pesticida foi utilizado como única fonte de carbono ou na presença de uma segunda fonte de carbono como acetato de sódio ou propionato de sódio (NÉGRE *et al.*, 1993). Dores *et al.* (2001) classificaram o pesticida fluazifop-p-butyl como não contaminante de águas subterrâneas e potencial médio de contaminação de águas superficiais associado ao sedimento.

Na coluna da água o herbicida fluazifop-p-butil é rapidamente hidrolisado a fluazifop-p-ácido que apresenta grande persistencia em água. A temperatura tem efeito positivo na taxa de degradação deste herbicida. O mês de janeiro de 2014, apresentou temperaturas elevadas com maximas de 32 °C em Ponta Grossa/PR. A faixa em que se obtém maior atividade dos microorganismos situa entre 20 e 40 °C com ponto ótimo a 30 °C, favorecendo a atuação dos microorganismos quando comparado ao períodos de inverno na região. A Figura 41 ilustra a a molécula inicial (fluazifop-p-butil) e seu metabólito (fluazifop-p-ácido) que resulta de processos de hidrólise e degradação microbiana.

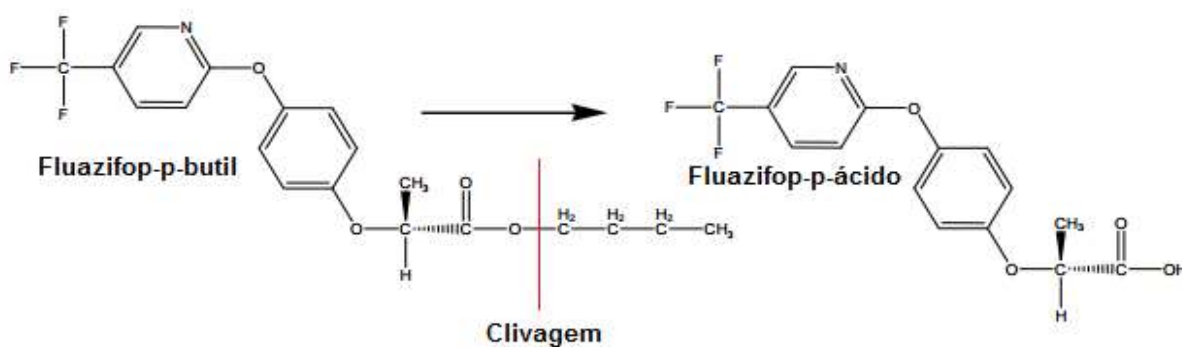


Figura 41. Fluazifop-p-butil e seu metabólito resultante da biodegradação e hidrólise. Fonte: EXTOWNET (1996)

Lambdacialotrina

O pesticida Lambdacialotrina apresentou as menores concentrações para as amostras de água entre todos os pesticidas. A soma das concentrações para as duas

profundidades amostradas foi de $0,45 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,59 \mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente para água e solo (Figura 42) após a última coleta. Este fato pode ser atribuído ao alto coeficiente de adsorção normalizado ao carbono orgânico ($K_{oc}=157.000 \text{ mg g}^{-1}$). O piretróide também apresenta o coeficiente de partição octanol/água elevado ($k_{ow}=6,9$), demonstrando que o mesmo pode bioacumular-se sendo transferido da água para a cadeia trófica. A capacidade de bioacumulação e/ou sorção do pesticida lambdacialotrina foi verificada por meio de três aplicações com concentrações de 10 a 250 ng/L com intervalos de 7 dias em ambientes mesotróficos dominado por macrófitas aquáticas e valas eutróficas com cerca de $0,5 \text{ m}^3$. Ambos os ambientes (mesotróficos e eutróficas) demonstraram que apenas 30% da quantidade aplicada foram encontradas na coluna d'água (ROESSINK *et al.*, 2005) após 1 dia de aplicação, sendo observado efeitos diretos em artrópodes. A dissipação do lambdacialotrina foi estudado em condições de laboratório e de campo. Utilizou-se solo esterilizado e em condições normais, assim como variações no teor de umidade dos mesmos. Verificou-se através dos ensaios laboratoriais que a degradação deste inseticida é essencialmente biológica e que o aumento no teor de umidade do solo aumentou a sua taxa de dissipação. A meia-vida do inseticida em laboratório foi 15-37 dias em condições de laboratório e cerca de 18 dias sob condições de campo (WANG *et al.*, 1997).

A biodegradação produziu apenas um metabolito importante denominado *(RS)- α -cyano-3-(4-hydroxyphenoxy)benzyl-(Z)-(1RS)-cis-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoropropenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate*, o qual representam em termos gerais apenas 10% da concentração inicial de lambdacialotrina. White *et al.* (1996) afirmam que o inseticida é biodegradado no prazo de 4 a 12 semanas de aplicação por meio de hidrólise da ligação éster por uma gama diversificada de bactérias, incluindo as espécies *Pseudomonas*, *Erwinia* e *Sphingomonas*. A influência de ácidos húmicos foi verificada na fotodegradação do lambdacialotrina em solução aquosa sob irradiação de lâmpada de xenônio. A fotodegradação do inseticida seguiu cinética de reação de primeira ordem, tendo como prováveis vias de fotodegradação a descarboxilação, clivagem da ligação éster e remoção do grupo fenil (XIE *et al.*, 2011).

O efeito do pH na sorção de seis piretróides (permetrina, ciflutrina, cipermetrina, lambdacialotrina, deltametrina e fenvalerato) foi examinado em solos com carbono orgânico variando entre 1,15 a 2,46 % e valores de pH diferentes: 2, 4, 6, 9 (ALI; BAUGH, 2003). Os resultados demostraram que, durante este intervalo, o

pH não tem um impacto significativo, apesar de a adsorção do lambdacialotrina ser ligeiramente mais elevada a pH < 4 do que a pH 9. Esses autores verificaram através de extrações sucessivas com água deionizada que a adsorção do lambdacialotrina é praticamente irreversível em ambientes aquáticos.

A fitorremediação também tem sido demonstrando como importante processo na remoção de lambdacialotrina. Diversas espécies de plantas são utilizadas como fitorremediadoras para poluentes orgânicos. Espécies de ambientes alagados como exulta *Juncus effusus* (Gramínea) e *Peplodes Ludwigia* (Leguminosa) são algumas dessas espécies. Após 8 dias da aplicação com a dose recomendada pelo fabricante cerca de 98,2 % do inseticida lambda-cialotrina foi encontrado nas raízes de *Peplodes Ludwigia*, enquanto que na *Juncus effusus* aproximadamente 25,4 % do inseticida havia sido translocado para a biomassa aérea (BOULDIN *et al.*, 2006).

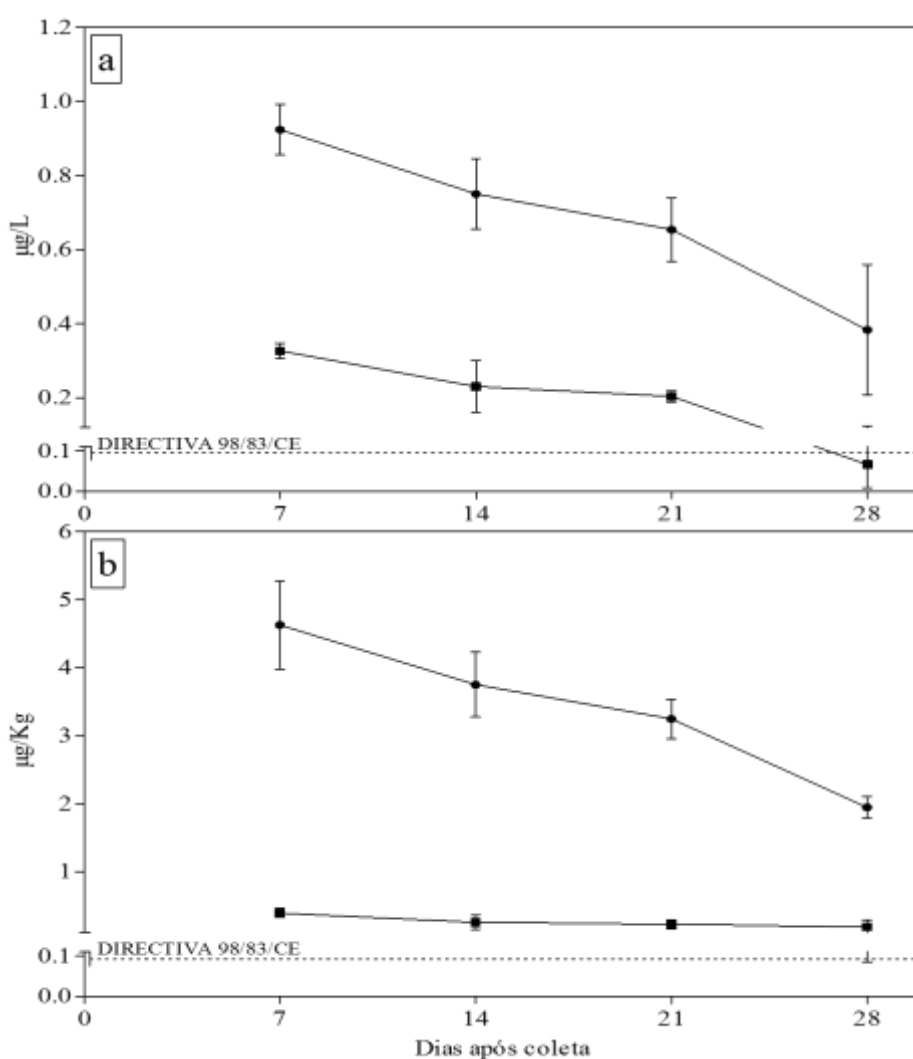


Figura 42. Concentração de lambdacialotrina em água (a) e solo (b) em diferentes profundidades (—●—: 0 a 30 cm), (—■—: 30 a 60 cm).

Lactofen

O pesticida lactofen também apresentou baixas concentrações nas amostras de água aos 28 dias após a aplicação. A soma das concentrações para as duas profundidades amostradas foi de $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,45 \mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente para água e solo (Figura 43). O lactofen também apresenta valores de coeficiente normalizado ao carbono orgânico alto ($K_{oc}=10.000 \text{ mL g}^{-1}$), sendo fortemente adsorvido ao sedimento e matéria orgânica. A redução na concentração pode estar associada a degradação microbiana. Diao *et al.* (2009) avaliaram a degradação aeróbia de lactofen em amostras de solo autoclavado e não autoclavado. No solo autoclavado a perda de lactofen foi mínima, com menos de 5% durante 7 dias de incubação. Já as amostras de solo não autoclavado o lactofen foi rapidamente degradado a 50 % da concentração inicial em 3 dias.

A biodegradação do herbicida Lactofen por *Brevundimonas sp.* LY-2 isolado a partir de culturas de enriquecimento inoculados retiradas de amostra de solo foi testada. *Brevundimonas sp.* apresentam ampla distribuição no meio ambiente, sendo encontradas em diferentes ecossistemas terrestres e aquáticos (ARISKINA *et al.*, 2011). Esta estirpe degradou cerca de 80 % de 50 mg L^{-1} lactofen em 5 dias de incubação. Os resultados mostraram uma via de transformação de lactofen pela bactéria que conduz à formação de 1- (carboxi) etil-5- (2-cloro-4- (trifluorometil) fenoxi) -2-nitrobenzoato de metilo e etanol (LIANG *et al.*, 2010).

Diversos estudos têm demonstrado que a degradação do lactofen ocorre via microrganismos e que esse processo ocorre por meio da clivagem da ligação de éster catalisada por esterase (LIANG *et al.*, 2010). A dissipação dos enantiômeros do lactofen é fortemente correlacionada com as propriedades do solo. Um estudo realizado com oito solos com variações de pH (5 a 9). A degradação ocorreu na ausência e presença de oxigênio, o conteúdo de matéria orgânica não influenciou e houve uma forte correlação com o pH, onde os 2 solos com menores pH (5 e 5,1) apresentaram a maior taxa de dissipação do lactofen (DIAO *et al.*, 2009). O microbiota do campo hidrófilo de altitude de altitude e os pHs variando de 4,7 a 5,6 apresenta condições semelhantes a desse estudo, proporcionando a degradação o lactofen.

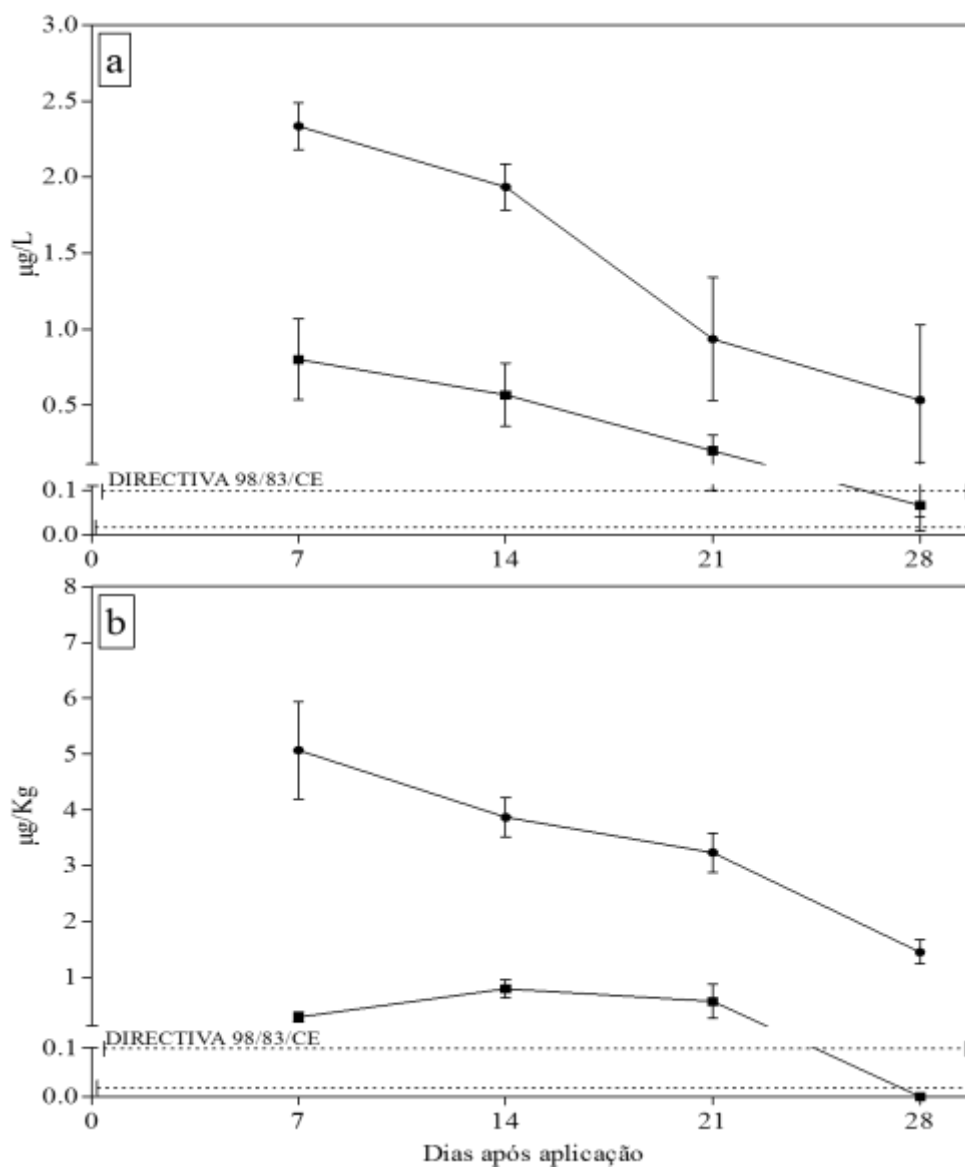


Figura 43. Concentração de lactofen em água (a) e solo (b) em diferentes profundidades (—♦—: 0 a 30 cm), (—■—: 30 a 60 cm).

4.9. Sorção de pesticidas com bioissorvente

Os resultados da caracterização química dos resíduos de casca de bioissorvente *Curatella americana* L foi realizada de acordo com a Tabela 11. O uso da fração de 40 a 60 mesh utilizada na caracterização é mais apropriada para que as interações químico-físicas entre o bioissorvente e os pesticidas ocorra de maneira mais adequada.

Tabela 11. Composição química do biossorvente (Casca de *Curatella americana* L) em percentagem calculados a partir das frações granulométricas com 40 a 60 mesh*.

Componentes	<i>Curatella americana</i> sp (Casca)
	%
Cinzas	6,6
Extrativos	14,61
Diclorometano	2
Etanol	9,6
Água	2,98
Suberina	1,4
Lignina	47,49
Klason Lignina	46,14
Lignina solúvel	1,32
Polissacarídeos	15,92
Fenóis	1,97

*40 a 60 mesh: Valor correspondente ao tamanho da abertura da peneira utilizada na separação das frações granulométricas.

Os resultados permitiram estabelecer algumas correlações com os estudos de pesticidas em campo desenvolvidos no Brasil. Os três pesticidas estudados (atrazina, lactofen e fluazifop-p-butil) apresentaram maior adsorção aos resíduos em pH abaixo de 5. A atrazina apresenta uma tendência a protonação em baixos pH, enquanto que o lactofen apresenta maior tendência a dissipação dos seus enantiômeros em pH próximos a 5. YANG *et al.* (2004) afirmaram que o aumento do pH mais alcalinos pode provocar a desprotonação de pesticidas, causando repulsão causado pelo aumento de cargas elétricas negativas.

A fração com extrações acumuladas de diclorometano, etanol e água (fração final) foi a que apresentou maior porcentagem de remoção. Este fato demonstra a ligação entre os pesticidas e o sorvente não foi influenciada pelos componentes químicos extraídos. No processo de extração final a maioria dos extrativos e polissacarídeos já haviam sido removidos.

Durante o processo de preparo das soluções com pesticidas para os testes de remoção a melhor proporção porcentual obtida para a relação água/solvente onde foi diluído o pesticida, foi de 50% para atrazina e de 70% ACN e 30% de H₂O para o fluazifop-p-butil e para o lactofen. Este fato denota que os pesticidas lactofen e fluazifop-p-butil são mais hidrofóbicos que o herbicida atrazina. Relações menores da proporção H₂O/ACN resultavam na adsorção de parte dos pesticidas nas paredes do tubo de ensaio.

Outro aspecto relevante foi o tempo de adsorção para os diferentes pesticidas estudados. Os pesticidas lactofen e fluazifop-p-butil apresentaram uma adsorção muito mais rápida que a atrazina. Em condições de campo, este fato pode ser responsável pela lixiviação da atrazina a profundidades maiores, contaminando assim águas subterrâneas. Nos testes com parcela em campo, a atrazina foi o único pesticida encontrado, mesmo que em baixas concentrações, a profundidade de 60 a 90 cm. As Figuras 44, 45 e 46 revelam a capacidade de sorção de cada pesticida a medida em que o processo de extração avançou com seus respectivos pHs.

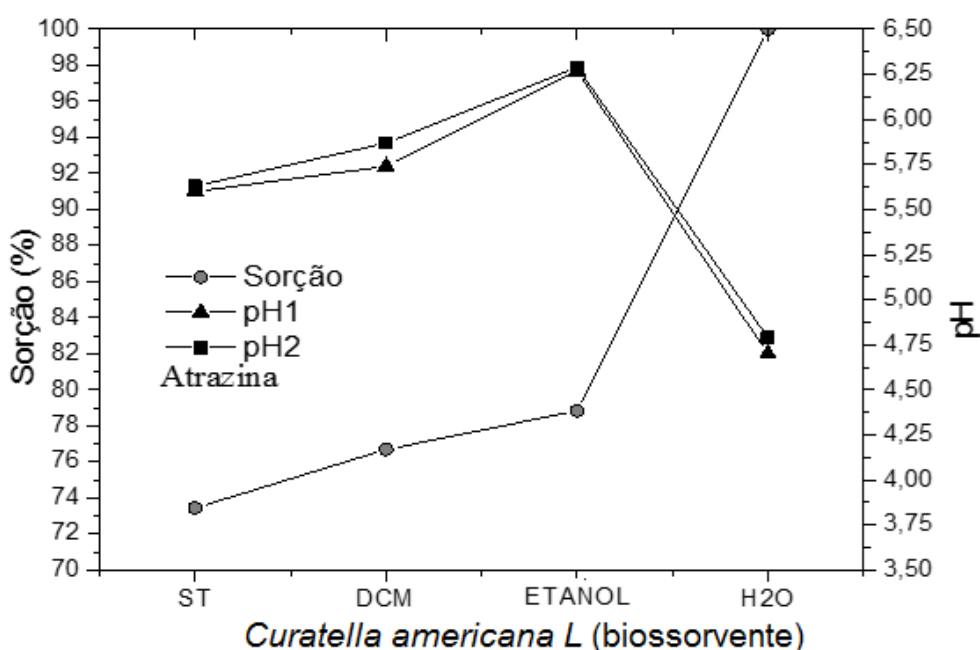


Figura 44. pH e sorção de atrazina em *Curatella americana L.* com extrações acumuladas, onde: ST: biossorvente sem nenhuma extração; DCM: biossorvente com extrações em diclorometano; ETANOL: biossorvente com extrações acumuladas em diclorometano e etanol; e H2O: biossorvente com extrações acumuladas em diclorometano, etanol e água.

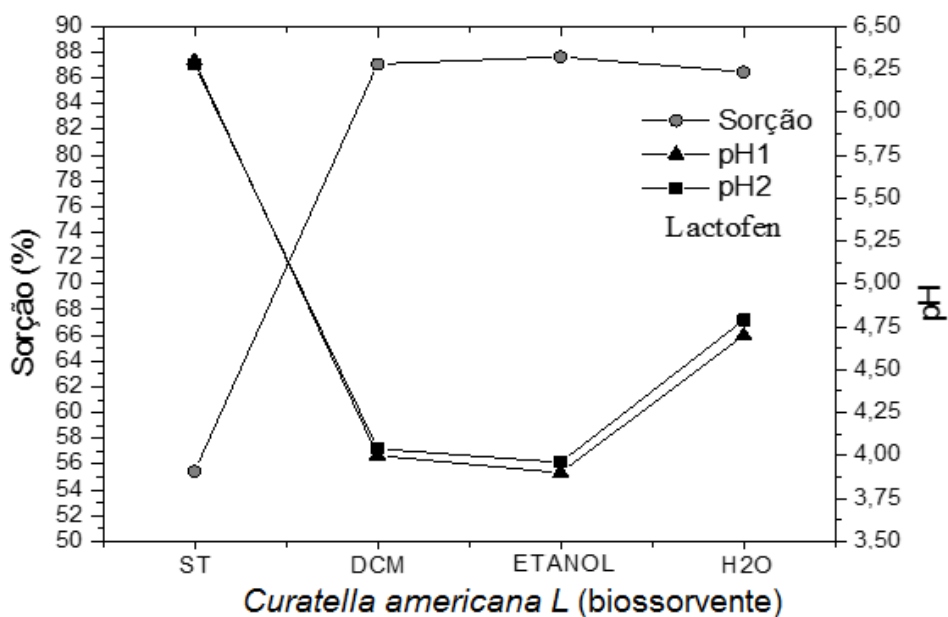


Figura 45. pH e sorção de lactofen em *Curatella americana L* com extrações acumuladas, onde: ST: biossorvente sem nenhuma extração; DCM: biossorvente com extrações em diclorometano; ETANOL: biossorvente com extrações acumuladas em diclorometano e etanol; e H2O: biossorvente com extrações acumuladas em diclorometano, etanol e água.

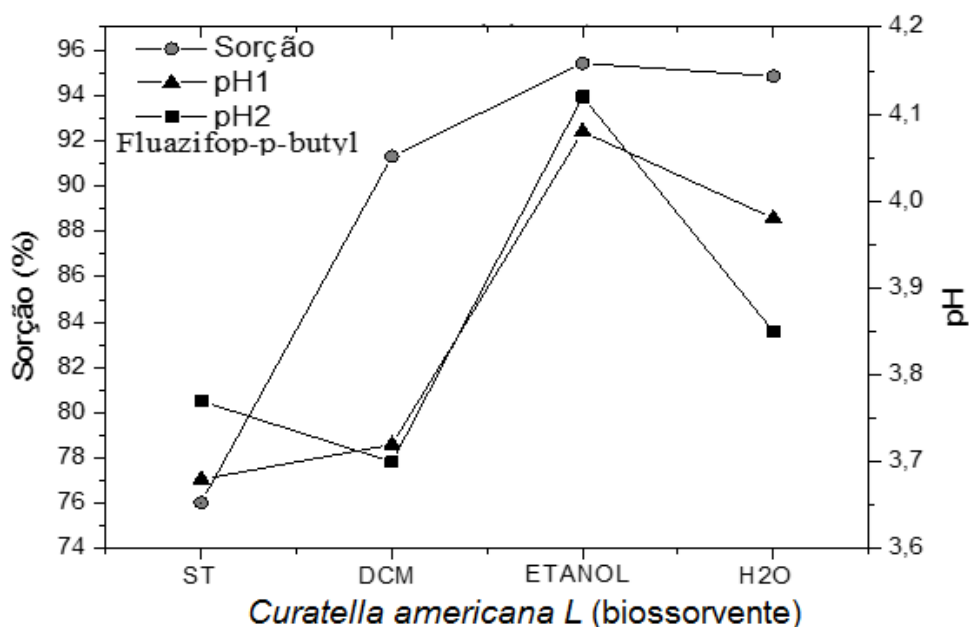


Figura 46. pH e sorção de fluazifop-p-butyl em *Curatella americana L* com extrações acumuladas, onde: ST: biossorvente sem nenhuma extração; DCM: biossorvente com extrações em diclorometano; ETANOL: biossorvente com extrações acumuladas em diclorometano e etanol; e H2O: biossorvente com extrações acumuladas em diclorometano, etanol e água.

Além das correlações com o processo de sorção de pesticidas, este estudo com bio sorventes pode fornecer informações interessantes para sistemas de purificação de águas visando a questão da potabilidade em atendimento a portaria 2914/2011, assim como, para sistemas de tratamento de efluentes domésticos e industrial, além de conferir um uso apropriado a esses resíduos (*casca de Curatella americana L*) que são normalmente descartados. O estudo também permitiu entender mais sobre os mecanismos de sorção desses pesticidas, abrindo novas fronteiras no campo de pesquisas voltados ao tratamento de micropoluentes emergentes.

4.10. Espectros FTIR

Os resultados obtidos com os espectros FTIR demonstraram houve alteração nas bandas espectrais (picos invertidos) nos diferentes tratamentos com e sem pesticida (Figuras 47; 48 e 49). O processo de remoção dos extrativos totais não promoveu nenhum tipo de interferência no processo de adsorção dos pesticidas. Quando essa interação ocorre, os picos invertidos das bandas espectrais apresentam alterações, demonstrando a ocorrência da sorção das moléculas de pesticidas aos grupos funcionais presentes no bio sorvente.

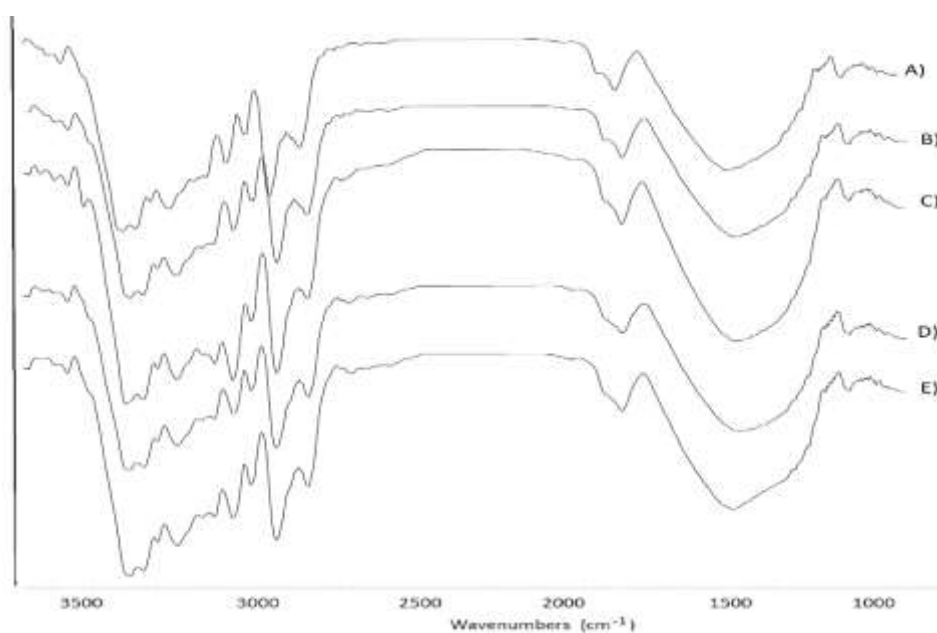


Figura 47. FTIR espectros de Casca de Curatella Americana L. Onde: (A) representa casca natural sem pesticida, (B) casca natural com atrazina, (C) casca extratada com diclorometano com atrazina, (D) casca extratada diclorometano e etanol com atrazina, (E) casca extratada com diclorometano, etanol e água com atrazina.

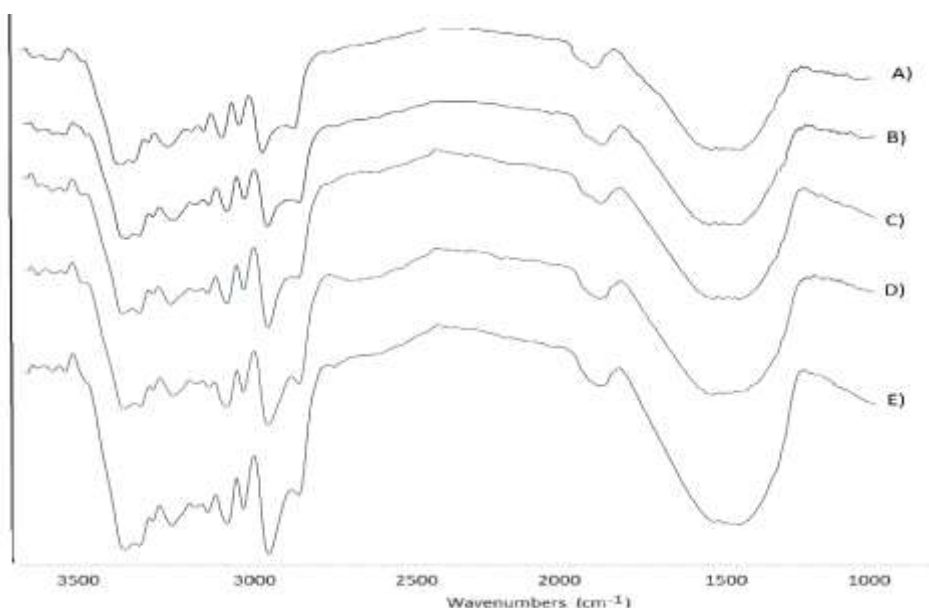


Figura 48. FTIR espectros de Casca de *Curatella Americana* L. Onde: (A) representa casca natural sem pesticida, (B) casca natural com fluazifop-p-butil, (C) casca extratada com diclorometano com fluazifop-p-butil, (D) casca extratada diclorometano e etanol com fluazifop-p-butil e (E) casca extratada com diclorometano, etanol e água com fluazifop-p-butil.

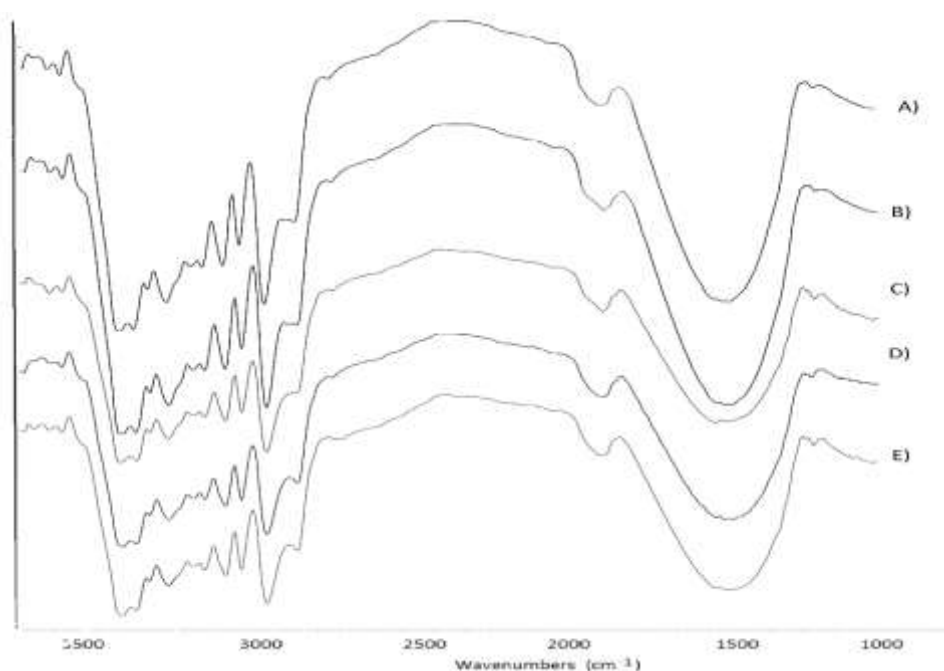


Figura 49. FTIR espectros de Casca de *Curatella Americana* L. Onde: (A) representa casca natural sem pesticida, (B) casca natural com lactofen, (C) casca extratada com diclorometano com lactofen, (D) casca extratada diclorometano e etanol com lactofen, (E) casca extratada com diclorometano, etanol e água com lactofen.

5. CORRELAÇÕES ESTATÍSTICAS

A confiabilidade da análise multivariada foi obtida calculando-alfa de Cronbach (0,8), o que indica que a finalização da análise é relevante. O resultado obtido com a matriz de correlação pearson (Tabela 12) para os 5 pesticidas (Atrazina, clorpirifós, fluazifop-p-butil, lambdacialotrina e lactofen), dois nutrientes (Fósforo Total e Nitrogênio de nitratos) e características físico-químicas potencial redox (eh), pH, carbono orgânico (C_{org}), Densidade do Solo (Ds), Porosidade total (Pt) demonstrou que houve correlações significativas para algumas variáveis e que de acordo com a matriz identidade o método estatístico multivariado é adequado (Tabela 11). Um total de 91 coeficientes (67 % do total) foram significativos ($p = 0,05$). Para os pesticidas, os maiores coeficientes de correlação foram encontrados entre atrazina e potencial redox (eh), carbono orgânico (C_{org}), densidade do solo (Ds) e porosidade total (Pt).

Tabela 12. Matriz de correlação

Variáveis	PT	N	pH	AW	AS	CW	CS	FW	FS	LW	LS	LCW	LCS	eh	Corg	Ds	Pt_A
PT	1																
N	,716	1															
pH	,222	,113	1														
AW	,489	,439	,303	1													
AS	,428	,213	,144	,696	1												
CW	,512	,414	,234	,486	,420	1											
CS	,452	,363	,134	,360	,281	,804	1										
FW	,025	-,053	,143	-,090	-,065	-,081	-,060	1									
FS	,015	-,005	-,006	-,062	-,044	-,056	-,041	,673	1								
LW	,548	,312	,273	,528	,736	,390	,315	-,068	-,047	1							
LS	,266	,137	,089	,083	,367	,120	,061	-,037	-,025	,509	1						
LCW	,041	,081	,094	,085	-,031	,238	,141	,441	,360	-,068	-,037	1					
LCS	,032	,063	,022	,044	-,053	,062	,054	,569	,678	-,056	-,030	,834	1				
eh	,523	,486	,273	,642	,399	,403	,430	,334	,342	,372	,176	,315	,385	1			
C	,660	,565	,501	,565	,406	,509	,383	,307	,218	,427	,225	,298	,249	,706	1		
Ds	-,609	-,511	-,517	-,563	-,401	-,509	-,372	-,302	-,199	-,425	-,229	-,304	-,247	-,652	-,967	1	
Pt_A	,627	,513	,524	,530	,375	,482	,341	,279	,168	,402	,227	,294	,230	,656	,964	-,976	1

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância $\alpha=0,05$

Para a análise fatorial/componentes principais (AF/ACP) foi utilizado a transformação ortogonal Varimax, que mesmo proporcionando a maximização da variância entre os componentes, não afeta a proporção da variância total explicada pelo conjunto. (PERÉ-TREPAT *et al.*, 2006). As variáveis estudadas em amostras de água e de solo foram associadas em 4 componentes principais.

O conjunto de 4 componentes selecionados explica 73 % da variância total do conjunto de dados, sendo os 2 primeiros responsáveis por cerca de 40 % da variação total (Tabela 13).

Tabela 13. Extração de componentes principais e variância total explicada

Componentes	Somadas rotativas de carregamentos ao quadrado		
	Total (Autovalor)	% de variância	% cumulativa
1	3,620	21,297	21,297
2	3,212	18,894	40,190
3	3,076	18,095	58,285
4	2,484	14,614	72,899

A confiabilidade da análise multivariada foi obtida calculando-alfa de Cronbach (0,8), que indicou que a finalização da análise foi relevante. O teste de adequação aplicado ao modelo, de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO), apresentou um índice de 0,8 (boa), demonstrando que o modelo vai promover a redução significativa no tamanho dos dados originais. Inicialmente, o teste da análise fatorial/análise de componentes principais (AF/ACP), foi selecionado um modelo com quatro componentes, considerar apenas os componentes que apresentam um maior autovalor 1. Os quatro componentes principais explicaram 73% da variação total do conjunto de dados avaliados. Após a aplicação do método varimax apenas dois componentes principais foram selecionados (Figura 50).

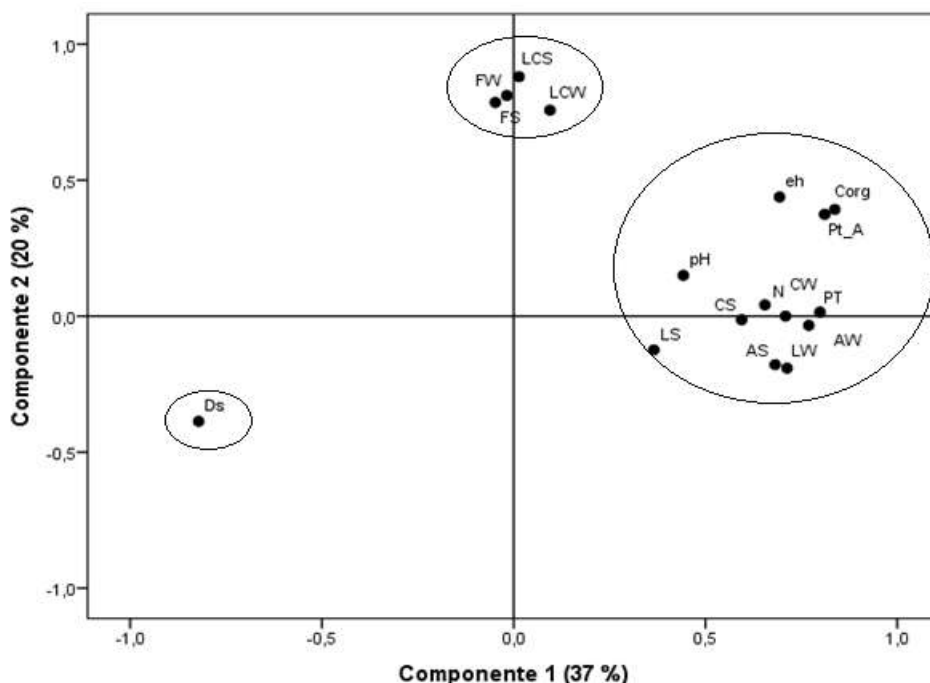


Figura 50. Análise Fatorial/componentes principais para a relação entre a avaliação pesticidas (água e matriz do solo) e as características físico-químicas por turfeiras. Onde, pH: Potencial hidrogeniônico; Corg: Carbono orgânico; Pt_A: Porosidade do solo; Ds: Densidade do solo; eh: Potencial redox; LCS: Lambdacialotrina no solo, LCW: Lambdacialotrina na água; FS: Fluazifop-p-butyl no solo; FW: Fluazifop-p-butyl na água; CS: Clorpirifós no solo; CW: Clorpirifós na água; AS: Atrazina no solo; AW: Atrazina na água; N: N-NO₃⁻

Os dois componentes principais extraídos após rotação Varimax explicaram 58% da variância total (Figura 50). A CP 1 foi responsável por 37% da variância total, com variáveis significativamente correlacionadas como a atrazine (água e solo), clorpirifós (água e solo), lambda (água e solo), as características físico-químicas (eh, Bd, Tp e pH), assim como para os nutrientes N-NO₃⁻ (N) fósforo total (PT). Esta relação está clara, já que pesticidas e nutrientes como atrazina e nitrogênio e fósforo foram utilizados principalmente nos meses de março, abril e maio de 2013 para dessecação e adubação de plantio e cobertura. O lambdacialotrina e clorpirifós também foram muito utilizados nos estágios iniciais da cultura para controle de pragas. Espacialmente ambas as maiores concentrações tanto para estes 3 pesticidas citados como para os nutrientes foram maiores no Transecto 1. Os pesticidas ocorreram somente na profundidade de 0-30 cm, enquanto que os nutrientes mesmo ocorrendo em todas as profundidades, apresentando redução significativa com o aumento da mesma. Todavia, comportamento semelhante ao dos nutrientes foi observado no estudo de parcelas com os pesticidas, que apresentaram concentrações maiores na superfície com tendência de redução com o aumento da profundidade. A densidade do solo apresentou uma alta correlação negativa ($r=-0,8$) com a CP 1, demonstrando que o aumento da mesma em profundidade dificultou o deslocamento vertical dos poluentes.

Enquanto isso, os pesticidas Fluazifop-p-butil (água e solo) e do lactofen (água e solo) que tinham cargas médias na CP 1, foram altamente correlacionados com o CP 2, que explicou 20% da variação total. O conjunto de variáveis que compõe a CP 2 explica que ocorreram mais nos meses de maio e junho, ficando distante da aplicação de nutrientes e dos pesticidas atrazina, clorpirifós e lambdacialotrina.

O campo hidrófilo de altitude é um ambiente extremamente complexo, com variações de pH, umidade elevada e alta concentração de valores de carbono orgânico. O teor de carbono orgânico de alta nas turfeiras é uma propriedade que pode favorecer a retenção de pesticidas hidrofóbicas com alta adsorção valores dos coeficientes para o carbono orgânico (K_{oc}) (REICHENBERGER *et al.*, 2007; ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008), enquanto mais pesticidas polares é transformado por hidrólise, metilação, clivagem, ou microbiana (ANDREU; PICÓ, 2004). A ligação entre pesticidas e carbono orgânico é formado por pontes de hidrogênio, de troca de cátions, entre outras formas (NAKAGAWA; MERCEDES, 2000).

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na avaliação do comportamento temporal e espacial de pesticidas e nutrientes transportados de áreas agrícolas para sistemas naturais como campos hidrófilos de altitude são extremamente relevantes para que se possa demonstrar o quão esses ambientes são importantes da dinâmica da paisagem. Para as condições de contorno presentes na área onde foi realizada a pesquisa, verificou-se que esse ambiente é capaz de promover a manutenção da qualidade dos recursos hídricos através redução dos impactos de pesticidas e nutrientes pela existência de diferentes mecanismos.

Dentre os principais podemos citar: a) o processo de sorção pela presença dos altos teores de carbono orgânico; b) a hidrólise pela condição saturada com nível do freático próximo a superfície do solo; c) a biodegradação pela presença de microorganismos aeróbios e anaeróbios determinado pela variação da disponibilidade de oxigênio em função da condição saturada; d) as propriedades físicas como densidade e porosidade do solo que regulam o transporte desses poluentes no perfil do solo; e) a condição de acidez diferenciada que favorece a protonação de pesticidas favorecendo o processo de adsorção, assim como, a promover a redução de formas mais oxidadas como nitrato evitando a contaminação de águas subterrâneas. Todas essas características fazem do campo hidrófilo de altitude um ambiente diferenciado, que deve ser preservado, para que o mesmo possa exercer suas funcionalidades ambientais, garantindo assim, integridade da qualidade de águas subterrâneas e superficiais.

O monitoramento de pesticidas no campo hidrófilo de altitude revelou uma maior presença de pesticidas na matriz ambiental solo, principalmente no transecto 1, onde o nível do freático esteve mais distante da superfície do solo quando comparado com outros transectos (T2 e T3).

Os elevados valores de carbono orgânico nas camadas superficiais, assim como o aumento da densidade do solo em profundidade, elevado nível do freático, variação do pH e potencial redox foram de grande importância para reduzir o transporte de pesticidas e nutrientes no perfil do solo, limitando a sua presença a profundidade de 0 a 30 no período de monitoramento. O mesmo pode ser dito para o estudo de pesticida em parcelas, onde houve uma redução significativa com o aumento da profundidade.

O bioissorvente (*Curatella americana* L.) foi eficaz na remoção de pesticidas (atrazina, fluazifop-p-butyl e lactofen) de amostras de água, onde a maior adsorção ocorreu em pH variando de 4 a 5, sendo estas condições de pH semelhantes as que foram encontradas nos campos hidrófilos de altitude, revelando que condições mais acidas podem favorecer o processo de adsorção desses pesticidas.

De acordo com os resultados obtidos, tanto durante o período de monitoramento, como do estudo em parcelas, o campo hidrófilo é considerado uma ferramenta natural para reduzir os impactos causado por poluentes provenientes de áreas agrícolas, atuando como um sumidouro para os 5 pesticidas (atrazine, chlorpyrifos, Lambda-cyhalothrin, fluazifop-P-butyl e lactofen) assim como para nitrato e fósforo.

Informações relevantes e propostas para estudos futuros:

O uso de membrana de celulose recuperada para amostragem passiva não é recomendado para esse ambiente, pois conforme testes iniciais realizados nesta pesquisa, este amostrador é rapidamente biodegradado por fungos e bactérias presentes nesse ambiente;

Para os pesticidas estudados nessas condições de contorno, a amostragem de solo mostrou-se mais adequada para caracterização do problema. Desta forma, pode-se direcionar o tipo de amostragem em pesquisas futuras, evitando gastos desnecessários em campanhas de campos e análises laboratoriais.

Realizar a identificação das comunidades microbianas presentes no campo hidrófilo de altitude, assim como a sua distribuição no perfil do solo;

Realizar ensaios de biodegradação em condições controladas com os pesticidas;

Avaliar a presença e quantificar os metabólitos dos pesticidas estudados;

Avaliação da interação entre substancias húmicas e pesticidas utilizando análises de FTIR.

7. REFERÊNCIAS

ADAPAR. Fusilade 250 ew. **Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento / MAPA sob nº 005796**, p. 1–10.

ADAPAR. Coral. **Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob nº 11908**. p. 1–10.

AERTS, R.; LOGTESTIJN, R. S. P. VAN; KARLSSON, P. S. Nitrogen supply differentially affects litter decomposition rates and nitrogen dynamics of sub-arctic bog species. **Oecologia**, v. 146, n. 4, p. 652–8, 2006.

AGUDELO C, R. M.; JARAMILLO, M. L.; PEÑUELA, G. Comparison of the removal of chlorpyrifos and dissolved organic carbon in horizontal sub-surface and surface flow wetlands. **The Science of the total environment**, v. 431, p. 271–7, 2012. Elsevier B.V.

ALI, M. A.; BAUGH, P. J. Sorption–desorption studies of six pyrethroids and mirex on soils using GC/MS-NICI. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 83, n. 11, p. 923–933, 2003. Taylor & Francis.

ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal. 2009. Disponível em:< http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2258>, Acesso em: maio de 2012.

ANDREU, V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10-11, p. 772–789, 2004.

ANJOS, H. C. L.; PEREIRA, M. G; FONTANA. A. **Matéria orgânica e pedogênese. In Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais** (G. de A. Santos, L. S. da Silva, Luciano P. Canellas & F. A. O. Camargo, eds). 2ª Ed., Metrópole, Porto Alegre, p. 45-63. 2008.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília (DF). Consulta pública, 2010.

APHA - **AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION**. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19ed. Washington: American Public Health Association, 2012.

ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; *et al.* The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 123, n. 4, p. 247–260, 2008.

ARISKINA, E. V.; CHERNOUSOVA, E. Y.; LAPTEVA, N. A.; AKIMOV, V. N. Evaluation of the taxonomic diversity of prosthecate bacteria belonging to the genera *Brevundimonas* and *Caulobacter* isolated from various eurasian ecosystems by analysis of the 16S rRNA genes. **Microbiology**, v. 80, n. 3, p. 403–410, 2011.

ARMSTRONG, D.E.; KONRAD, J.G. Non-biological degradation of pesticides. In: GUENZI, W.D. (Ed.). Pesticides in soil and water. Madison: **Soil Science Society of America**, p. 123-131, 1974.

ARMSTRONG, D.; CHESTERS, G. Adsorption catalyzed chemical hydrolysis of atrazine. **Environmental Science & Technology**, v. 2, n. 9, p. 683–689, 1968.

ARTS, G. H. P.; BUIJSE-BOGDAN, L. L.; BELGERS, J. D. M.; *et al.* Ecological impact in ditch mesocosms of simulated spray drift from a crop protection program for potatoes. **Integrated environmental assessment and management**, v. 2, n. 2, p. 105–25, 2006.

BAKOURI, H. EL; MORILLO, J.; USERO, J.; OUASSINI, A. Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination. **Journal of Hydrology**, v. 353, n. 3-4, p. 335–342, 2008.

BALDWIN, D. S.; MITCHELL, A. M. The effects of drying and re-flooding on the sediment and soil nutrient dynamics of lowland river-floodplain systems: a synthesis. **Regulated Rivers: Research & Management**, v. 16, n. 5, p. 457–467, 2000.

BARBOSA, E.; ROBERTO, J.; PARRA, P. Seletividade de lambdacialotrina a *Trichogramma pretiosum* Riley, 1879 (Hymenoptera: Trichogrammatidae). **Maringá**, v. 27, n. 2, p. 321–326, 2005.

BARTLETT, R. J.; JAMES, B. R. Redox Chemistry of Soils. **Advances in Agronomy**, *Advances in Agronomy*, v. 50, p. 151–208, 1993. Elsevier.

BATISTA, S.; CEREJEIRA, M. J.; SILVA, E. AVALIAÇÃO DE PESTICIDAS E NITRATOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DE ECOSISTEMAS AGRÍCOLAS. **Associação Portuguesa de recursos Hídricos. 7º Congresso da água**, , n. 1, p. 1–16, 2000.

BEATRIZ, A.; CARVALHO, P.; OZORIO, C. P.; CARVALHO, A. B. P. Avaliação sobre os banhados do Rio Grande do Sul, Brasil. **REVISTA DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, Canoas**, v. 1, n. 2, p. 83–95, 2007.

BENNETT, E. R.; MOORE, M. T.; COOPER, C. M.; *et al.* Vegetated agricultural drainage ditches for the mitigation of pyrethroid-associated runoff. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 24, n. 9, p. 2121–7, 2005.

BERTOL, O. J.; RIZZI, N. E.; FAVARETTO, N.; CARMO, M. Phosphorus loss by surface runoff in no-till system under mineral and organic fertilization direto sob adubação mineral e orgânica. **Scientia Agricola, Piracicaba**, v. 67, n. February, p. 71–77, 2010.

BERTOL, O. J.; RIZZI, N. E.; FAVARETTO, N.; LAVORANTI, O. J. Perdas de nitrogênio via superfície e subsuperfície em sistema de semeadura direta. **FLORESTA, Curitiba, PR**, v. 35, n. 3, p. 429–442, 2005.

BERTOL, O.; RIZZI, N.; FAVARETTO, N.; LAVORANTI, O. Perdas de nitrogênio via superfície e subsuperfície em sistema de semeadura direta. **Floresta**, v. 35, n. 3, p. 429–442, 2005.

BESSE-HOGGAN, P.; ALEKSEEVA, T.; SANCELME, M.; DELORT, A.-M.; FORANO, C. Atrazine biodegradation modulated by clays and clay/humic acid complexes. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 157, n. 10, p. 2837–44, 2009. Elsevier Ltd.

BONNET, A.; RACHWAL, M. F. G.; GALV, F. Grupos funcionais da floresta fluvial do rio Tibagi e suas relações com os compartimentos geopedológicos, Paraná-Brasil. **Anais do IX Congresso de Ecologia do Brasil, 13 a 17 de setembro de 2009, São Lourenço - MG**, p. 1–3, 2009.

BORBA M., 2006. Adsorção em carvão ativado e outros materiais. PUC-RIO, Digital, 3, 34-52.

BORDJIBA, O.; MERAH, N.; DJERIBI, R. Biodegradation of herbicide: Fluazifop-p-butyl by a microbial consortium in biphasic system. **Toxicology Letters**, v. 205, p. S293–S294, 2011.

BORTOLOZO F. R. Comportamento do pesticida no solo após sua aplicação, 2014. Figura produzida no com software Power Point versão 2013 da empresa Microsoft.

BORTOLOZO F. R. Localização do campo hidrófilo de altitude, Ponta Grossa-PR. Mapa produzido com software open source QGIS versão 2.8.

BORTOLOZO F.R. Uso e ocupação agrícola no entorno do Campo Hidrófilo de Altitude. Em (a) demonstra a aplicação tratorizada de pesticidas; (b) demonstra processo de erosão e transporte de agroquímicos via escoamento superficial; e (c) demonstra a aplicação de pesticidas. Fotografia capturada “in situ”, 2013.

BORTOLOZO F. R. Esquema de distribuição dos pontos de coleta no transecto, 2014. Figura produzida com o software Paint versão 2013 da empresa Microsoft.

BORTOLOZO F. R. Procedimentos de preparo e extração das amostras de água, 2014. Figura produzida com o software Paint versão 2013 da empresa Microsoft.

BORTOLOZO F. R. Processo de extração de pesticidas das amostras de solo, 2014. Figura produzida com o software Paint versão 2013 da empresa Microsoft

BORTOLOZO F. R. Determinação do nível do freático com régua graduada (cm) 2014. Figura produzida com o software Paint versão 2013 da empresa Microsoft

BOUGON, N.; AUTERIVES, C.; AQUILINA, L.; MARMONIER, P.; DERIDDER, J. Nitrate and sulphate dynamics in peat subjected to different hydrological conditions : Batch experiments and field comparison. **Journal of Hydrology**, v. 411, n. (1-2), p. 12–24, 2012.

BOULDIN, J. L.; FARRIS, J. L.; MOORE, M. T.; SMITH, S.; COOPER, C. M. Hydroponic uptake of atrazine and lambda-cyhalothrin in *Juncus effusus* and *Ludwigia peploides*. **Chemosphere**, v. 65, n. 6, p. 1049–57, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011, p. 1–11, 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA).. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Alterado pela Resolução CONAMA 397/2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 04 dez. 2014 para consumo humano e seu padrão de potabilidade

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p. Disponível em: http://www.legislacao.mutua.com.br/pdf/diversos_normativos/conama/2011_CONAMA_RES_430.pdf. Acesso em: 04 dez. 2014

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências

BRASKERUD, B.; HAARSTAD, K. Screening the retention of thirteen pesticides in a small constructed wetland. **Water Science & Technology**, v. 48, n. 5, p. 267–274, 2003. IWA Publishing.

CABRERA, L.; COSTA, F. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982–1986, 2008.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Risk estimate of water contamination by pesticide in south of Brazil. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982–1986, 2008.

CAMPOS, J. R. D. R.; SILVA, A. C.; SILVA, E. D. B.; VIDAL-TORRADO, P. Extração e quantificação de alumínio trocável em Organossolos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 49, n. 3, p. 207–214, 2014.

CARMO, A. DO; PIRES, J. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 8, n. 1, p. 133–143, 2013.

CARMO, D. A. DO; PIRES, A. P. B. DO C. J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 12, p. 133–143, 2013.

CCE. Directiva 98/83/CE do Conselho de 3 de Novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, 1998.

CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. .

CHEN, S.; LIU, C.; PENG, C.; *et al.* Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by a new fungal strain *Cladosporium cladosporioides* Hu-01. **PloS one**, v. 7, n. 10, p. e47205, 2012.

CHISHTI, Z.; HUSSAIN, S.; ARSHAD, K. R.; KHALID, A.; ARSHAD, M. Microbial degradation of chlorpyrifos in liquid media and soil. **Journal of environmental management**, v. 114, p. 372–80, 2013.

CLYMO, R. S.; KRAMER, J. R.; HAMMERTON, D. Sphagnum-Dominated Peat Bog: A Naturally Acid Ecosystem [and Discussion]. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 305, n. 1124, p. 487–499, 1984.

COELHO, E.; BERNARDO, L. DI. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Eng Sanit Ambient**, v. 17, n. 3, p. 269–276, 2012.

COLLOTTA, M.; BERTAZZI, P. A; BOLLATI, V. Epigenetics and pesticides. **Toxicology**, v. 307, p. 35–41, 2013. Elsevier Ireland Ltd.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Nº357**, p. 58–63, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. .

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Nº396**, p. 64–68, 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. .

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 alterada pela CONAMA nº 460/2013. 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. .

COPPOLA, L.; CASTILLO, M. D. P.; MONACI, E.; VISCHETTI, C. Adaptation of the biobed composition for chlorpyrifos degradation to Southern Europe conditions. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 2, p. 396–401, 2007.

CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmid. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 183–192, 2006.

COSTA, C.; IRGANG, B. Composição florística das formações vegetais sobre uma turfeira topotrófica da planície costeira do Rio Grande do Sul, Brasil. **Acta Botanica Brasileira**, v. 17, n. 2, p. 203–212, 2003.

CRAWFORD, J. J.; SIMS, G. K.; MULVANEY, R. L.; RADOSEVICH, M. Biodegradation of atrazine under denitrifying conditions. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 49, n. 5, p. 618–623, 1998.

CREMONESE, C.; FREIRE, C.; MEYER, A.; KOIFMAN, S. Exposição a agrotóxicos e eventos adversos na gravidez no Sul do Brasil, 1996-2000. **Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro**, v. 28, n. 7, p. 1263–1272, 2012.

CYCOŃ, M.; ŻMIJOWSKA, A.; WÓJCIK, M.; PIOTROWSKA-SEGET, Z. Biodegradation and bioremediation potential of diazinon-degrading *Serratia marcescens* to remove other organophosphorus pesticides from soils. **Journal of environmental management**, v. 117, p. 7–16, 2013.

DEDYSH, S. N.; PANKRATOV, T. A.; BELOVA, S. E.; KULICHEVSKAYA, I. S.; LIESACK, W. Phylogenetic analysis and in situ identification of bacteria community composition in an acidic Sphagnum peat bog. **Applied and environmental microbiology**, v. 72, n. 3, p. 2110–7, 2006.

DIAO, J.; LV, C.; WANG, X.; *et al.* Influence of soil properties on the enantioselective dissipation of the herbicide lactofen in soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 57, n. 13, p. 5865–71, 2009.

DICK, D. D. P.; MOZEL, M.; BENVENUTI, S.; *et al.* Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1378–1384, 2011.

DOMINGUES, M.; BERNARDI, M.; ONO, E.; ONO, M. A. Agrotóxicos: Risco à Saúde do Trabalhador Rural. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 25, n. 1, p. 45–54, 2009.

DORES, E. F. G. DE C.; CALHEIROS, D. F. Contaminação por agrotóxicos na bacia do rio Miranda, Pantanal (MS). **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 3, p. 202–205, 2008.

DORES, E. F. G. DE C.; LAMONICA FREIRE, E. M. DE. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27–36, 2001.

EBELING, A.; ANJOS, L.; PEREZ, D. Relação entre acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. **Bragantia, Campinas**, v. 6, n. 2, p. 429–439, 2008.

EBELING, A. G. **Características Estruturais da Matéria Orgânica em Organossolos Háplicos**, 2010. UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO.

EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C. DOS; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S.; PÉREZ, D. V. Substâncias húmicas e suas relações com o grau de subsidência em

Organossolos de diferentes ambientes de formação no Brasil. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, n. 2, p. 225–233, 2013.

EL-METWALLY, I.; SHALBY, E. Bio-remediation of fluazifop-p-butyl herbicide contaminated soil with special reference to efficacy of some weed control treatments in faba bean plants. **Res. J. Agric. Bio. Sci**, p. 1–9, 2007.

ELSAYED, O. F.; MAILLARD, E.; VUILLEUMIER, S.; IMFELD, G. Bacterial communities in batch and continuous-flow wetlands treating the herbicide S-metolachlor. **The Science of the total environment**, v. 499C, p. 327–335, 2014. Elsevier B.V.

ENOCH, R. R.; STANKO, J. P.; GREINER, S. N.; et al. Mammary gland development as a sensitive end point after acute prenatal exposure to an atrazine metabolite mixture in female long-evans rats. **Environmental Health Perspectives**, v. 115, n. 4, p. 541–547, 2007.

Environmental Protection Agency. Drinking Water Contaminants. EPA 816-F-09-0004, May 2009 <<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#sec>>. Acesso: dez de 2014.

EUROPEAN COUNCIL. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality intended for human consumption. **Official Journal of the European Communities**, p. L 330, p. 32–54., 1998.

EXTOXNET. Fluazifop-p-butyl. Pesticide Information Profiles. Extension Toxicology. **Extension Toxicology Network**, p. 6–7, 1996. Disponível em: <<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/>>. .

FARIA, L. **Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia**, 2004. Universidade Estadual de Campinas.

FARQUHARSON, R.; BALDOCK, J. Concepts in modelling N₂O emissions from land use. **Plant and Soil**, v. 309, n. 1-2, p. 147–167, 2007.

FILIZOLA, H.; FERRACINI, V.; SANS, L. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesq. Agropec. Bras.**, , n. 1, p. 659–667, 2002.

FLORES, A.; RIBEIRO, J.; NEVES, A.; QUEIROZ, E. L. R. DE. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, n. 2, p. 111–125, 2004.

FRANCISCO, P.; PEREIRA, F. Caracterização dos Sedimentos Turfosos em Campo Mourão, Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 02, p. 319–326, 2014.

FREIRE, E.; CARVALHO, G. D. E.; DORES, E. F. G. DE C. **Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em Primavera do Leste, Mato Grosso**, 2004. Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista.

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B. DE; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no Semiárido Cearense. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462–467, 2013.

GERHARDT, K. E.; HUANG, X.-D.; GLICK, B. R.; GREENBERG, B. M. Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: Potential and challenges. **Plant Science**, v. 176, n. 1, p. 20–30, 2009.

GODOY, L. C. **Levantamento da atividade extrativa de areia do município de Ponta Grossa e suas implicações ambientais**. Prefeitura Municipal de Ponta Grossa/Departamento de Meio Ambiente/GEOTEMA S/C, 1994

GONDAR, D.; LÓPEZ, R.; ANTELO, J.; FIOL, S.; ARCE, F. Effect of organic matter and pH on the adsorption of metalaxyl and penconazole by soils. **Journal of hazardous materials**, v. 260, p. 627–33, 2013. Elsevier B.V.

GRANLI, T.; BOCKMAN, O. C. Nitrous oxide from agriculture. **Norwegian Journal of Agricultural Sciences, Norway**, v. 12, p. 7–128, 1994.

HAND, L. H.; KUET, S. F.; LANE, M. C. G.; *et al.* Influences of aquatic plants on the fate of the pyrethroid insecticide Lambda -cyhalothrin in aquatic environments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 1740–1745, 2001.

HANSSON, L.-A.; BRONMARK, C.; ANDERS NILSSON, P.; ABJORNSSON, K. Conflicting demands on wetland ecosystem services: nutrient retention, biodiversity or both? **Freshwater Biology**, v. 50, n. 4, p. 705–714, 2005.

HENRIQUE, C.; PAULA, T. D. E.; SILVA, D. A.; CAMPOS, S. X. D. E.; VIEIRA, E. N. Y. M. PESTICIDAS E SEUS RESPECTIVOS RISCOS ASSOCIADOS À CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53–58, 2003.

HUBER, A.; BACH, M.; FREDE, H. Modeling pesticide losses with surface runoff in Germany. **The Science of the Total Environment**, v. 223, p. 177–191, 1998.

IBAMA. Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002. Disponível em:<

http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/grafico_historico_comercializacao_2000_2013.pdf> Acesso em 15 de janeiro de 2014.

JAKELAITIS, A.; VIVIAN, R.; SANTOS, J.; SILVA, A.; SILVA, A. Atividade residual no solo da mistura comercial dos herbicidas fluazifop-p-butil e fomesafen utilizados no cultivo convencional e direto do feijoeiro. **Planta Daninha**, v. 24, n. 3, p. 533–540, 2006.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. DE A.; QUEIROZ, S. C. DO N. DE. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996–1012, 2009.

JAVARONI, R.; LANDGRAF, M.; REZENDE, M. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1999.

KOH, H.-S.; OCHS, C. A.; YU, K. Hydrologic gradient and vegetation controls on CH₄ and CO₂ fluxes in a spring-fed forested wetland. **Hydrobiologia**, v. 630, n. 1, p. 271–286, 2009.

KOMATSU, E.; VAZ, J. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 720–724, 2004.

KONRADSEN, F.; HOEK, W. VAN DER; COLE, D. C.; *et al.* Reducing acute poisoning in developing countries — options for restricting the availability of pesticides. **Toxicology**, v. 192, p. 249–261, 2003.

KOZERA, C.; KUNIYOSHI, Y. Espécies vasculares de uma área de campos naturais do sul do Brasil em diferentes unidades pedológicas e regimes hídricos. **Revista Brasileira de Biociências**, p. 267–274, 2012.

LACORTE, S.; GUIFFARD, I.; FRAISSE, D.; BARCELO, D. Broad spectrum analysis of 109 priority compounds listed in the 76/464/CEE Council Directive using solid-phase extraction and GC/EI/MS. **Analytical chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1430–40, 2000.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N., MARQUES, J.J., GUILHERME, L.R.G., LIMA, J.M., LOPES, A.S., ALVAREZ V, V.H. (Org.). Tópicos especiais em ciência do solo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. I, v. 3, p. 335, 2003. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

LIANG, B.; ZHAO, Y.-K.; LU, P.; LI, S.-P.; HUANG, X. Biotransformation of the diphenyl ether herbicide lactofen and purification of a lactofen esterase from *Brevundimonas* sp. LY-2. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 17, p. 9711–5, 2010.

LIMA, H.; MELLO, J.; SCHAEFER, C.; KER, J. Dinâmica da mobilização de elementos em solos da Amazônia submetidos à inundação. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 3, p. 317–330, 2005.

LUTNICKA, H.; BOGRAKA, T.; WOSLKA, L. Degradation of pyrethroids in an aquatic ecosystem model. **Pergamon**, v. 33, n. 16, p. 3441–3446, 1999.

MALTBY, E.; ACREMAN, M. C. Ecosystem services of wetlands: pathfinder for a new paradigm. **Hydrological Sciences Journal**, v. 56, n. 8, p. 1341–1359, 2011.

MANCUSO, M. Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). **Revista Brasileira de Herbicidas**, p. 151–164, 2011.

MARIA APARECIDA LIBERATO MILHOME; SOUSA, D. DE O. B. DE; LIMA, F. DE A. F.; NASCIMENTO, R. F. DO; MILHOME, M. A. L. Avaliação do potencial de

contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura. **Eng. sanit. ambient**, v. 14, n. 3, p. 363–372, 2009.

MARIA, J.; PIRES, B.; OLIVEIRA, J. L. M. Environmental behavior and toxicity of herbicides atrazine and simazine. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 1, p. 133–143, 2013.

MARIA, L.; BOCCHI, A. **Avaliação do uso de pesticidas na cultura de laranja no município de itápolis - sp**, 2008. UNIARA.

MARTINAZZO, R.; DICK, D.; HIRSCH, M. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1378–1384, 2011.

MEISSNER, R.; LEINWEBER, P.; RUPP, H.; *et al.* Mitigation of Diffuse Phosphorus Pollution during Rewetting of Fen Peat Soils: A Trans-European Case Study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 188, n. 1-4, p. 111–126, 2007.

MILHOME, M.; SOUSA, D. Assessment of surface and groundwater potential contamination by agricultural pesticides applied in the region of Baixo Jaguaribe, CE, Brazil. **Eng. sanit. ambient**, v. 14, n. 3, p. 363–372, 2009.

MINEROPAR - MINERAIS DO PARANÁ S.A. Cartas Geológicas do Estado do Paraná - Escala 1:250.000. Folha Ponta Grossa (SG.22-X-C). Curitiba: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Zoneamento Ecológico-Econômico do Paraná, 2005.

MOREIRA, J. C.; JACOB, S. C.; PERES, F.; *et al.* Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 7, n. 2, p. 299–311, 2002.

MOROZOVA, G. S.; SMITH, N. D. Organic matter deposition in the Saskatchewan River floodplain (Cumberland Marshes, Canada): effects of progradational avulsions. **Sedimentary Geology**, v. 157, n. 1-2, p. 15–29, 2003.

MUCCIO, A. DI; PELOSI, P.; BARBINI, D. A.; *et al.* Selective extraction of pyrethroid pesticide residues from milk by solid-matrix dispersion. **Journal of chromatography. A**, v. 765, n. 1, p. 51–60, 1997.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. DE. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo 1 or bound residues of the atrazine herbicide in soil. **Pesq. Agropec. Bras**, v. 35, n. 8, p. 1509–1515, 2000.

NAVARRO, S.; VELA, N.; NAVARRO, G. Review . An overview on the environmental behaviour of pesticide. **Spanish Journal of Agricultural Research** 2007, v. 5, n. 3, p. 357–375, 2007.

NÈGRE, M.; GENNARI, M.; ANDREONI, V.; AMBROSOLI, R.; CELI, L. Microbial metabolism of fluazifop-butyl. **Journal of environmental science and health. Part.**

B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes, v. 28, n. 5, p. 545–76, 1993.

NEGRE, M.; GENNARI, M.; CIGNETTI, A.; ZANINI, E. Degradation of fluazifop-butyl in soil and aqueous systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 1319–1322, 1988.

NEGRE, M., M. GENNARI, V. ANDREONI, R. AMBROSOLI, AND L. C. Microbial metabolism of fluazifop-butyl. **J. Environ. Sci. Health**, v. 28, n. 5, p. 545–576, 1993.

NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“ Carryover ”) 1 Residual. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 10, n. 2, p. 151–164, 2011.

NOLLA, A.; SCHLINDWEIN, J.; ANGHINONI, I. Crescimento, morfologia radicular e liberação de compostos orgânicos por plântulas de soja em função da atividade de alumínio na solução do solo de campo. **Ciência rural**, v. 37, n. 1, p. 97–101, 2007.

OLIVEIRA, A. S. B.; SCHMUTZLER, M. **Qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Rio Cará-Cará**. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental), Ponta Grossa, 2001.

PAGE, K. L.; DALAL, R. C. Contribution of natural and drained wetland systems to carbon stocks, CO₂, N₂O, and CH₄ fluxes: an Australian perspective. **Soil Research**, v. 49, n. 5, p. 377, 2011. CSIRO PUBLISHING.

PALMER, K.; DRAKE, H. L.; HORN, M. A. Association of novel and highly diverse acid-tolerant denitrifiers with N₂O fluxes of an acidic fen. **Applied and environmental microbiology**, v. 76, n. 4, p. 1125–34, 2010.

PATRICK, W. H.; JUGSUJINDA, A. Sequential Reduction and Oxidation of Inorganic Nitrogen, Manganese, and Iron in Flooded Soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, n. 4, p. 1071, 1992. Soil Science Society of America.

PAZ, V. DA S. Recursos hídricos, agricultura irrigada e meio ambiente. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, p. 465–473, 2000.

PEIXOTO, M. DE F. DA S. P.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e formação de resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Scientia Agrícola**, v. 57, n. 1, p. 147–151, 2000.

PELAEZ, V.; TERRA, F. H. B.; SILVA, L. R. DA. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v. 36, n. 1, p. 27–48, 2010.

PENA, M. F.; AMARAL, E. H.; SPERLING, E. VON; CRUZ, I. Método para determinação de resíduos de clorpirifós em alface por cromatografia a líquido de alta eficiência. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 37–44, 2003.

PEREIRA, A.; FREITAS, D. DE. Uso de micro-organismos para a biorremediação de ambientes impactados. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 6, n. 6, p. 995–1006, 2012.

PEREIRA, H. Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. **Wood Science and Technology**, v. 22, n. 3, p. 211–218, 1988.

PEREIRA, M. A. M. (Coord.). **Plano Diretor de Turismo de Ponta Grossa-2º vol.** Prefeitura Municipal de Ponta Grossa – Secretaria Municipal de Turismo e Meio Ambiente, 2002

PERES, F.; SILVA, J.; ROSA, H. Desafios ao estudo da contaminação humana e ambiental por agrotóxicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 27, p. 27–37, 2005.

PERES, T. B. **Efeito da aplicação de pesticidas na atividade microbiológica do solo e na dissipação do 14C-Paration Metílico**, 2000. IPEN. Autarquia associada á Universidade de São Paulo.

PINHEIRO, A.; SILVA, D.; KRAISCH, R. Presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC. **REGA**, v. 7, p. 17–26, 2010.

PIRES, F.; SOUZA, C.; SILVA, A. Fitoremediação de solos contaminados com herbicidas. **Planta Daninha**, v. 21, n. 2, p. 335–341, 2003.

PRIMEL, E.; ZANELLA, R.; KURZ, M. das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605–609, 2005.

PROSEN, H.; ZUPANCIC-KRALJ, L. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 133, n. 3, p. 517–29, 2005.

RACKE, K. D.; FONTAINE, D. D.; YODER, R. N.; MILLER, J. R. Chlorpyrifos degradation in soil at termiticidal application rates. **Pesticide Science**, v. 42, n. 1, p. 43–51, 1994.

RAUH, V.; ARUNAJADAI, S.; HORTON, M.; *et al.* Seven-year neurodevelopmental scores and prenatal exposure to chlorpyrifos, a common agricultural pesticide. **Environmental health perspectives**, v. 119, n. 8, p. 1196–201, 2011.

REGITANO, J. B.; BONFLEUR, E. J. Propriedades físico-químicas e condições determinam o destino dos pesticidas ambientais que. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. **Anais...** . v. I, p.77–82, 2011.

REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A.; FREDE, H.-G. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness. A review. **The Science of the total environment**, v. 384, n. 1-3, p. 1–35, 2007.

REIS, R. R. DOS; SAMPAIO, S. C.; MELO, E. B. DE. An alternative approach for the use of water solubility of nonionic pesticides in the modeling of the soil sorption coefficients. **Water research**, v. 53, p. 191–9, 2014.

Resolução Conjunta. Curitiba, 2008.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato, Novo Hamburgo**, v. 10, n. 14, p. 149–158, 2009.

RIBEIRO, M.; LOURENCETTI, C. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688–694, 2007.

RIBEIRO, M.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S.; MARCHI, M. R. R. DE. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688–694, 2007.

RIZZINI, C. T. **Tratado de fitogeografia do Brasil: aspectos ecológicos, sociológicos e florísticos**. 2 ed. ed. Rio de Janeiro: Âmbito Cultural, 1997.

ROESSINK, I.; ARTS, G. H. P.; BELGERS, J. D. M.; *et al.* Effects of lambda-cyhalothrin in two ditch microcosm systems of different trophic status. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 24, n. 7, p. 1684–96, 2005.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984

SÁ, M. **Os solos dos Campos Gerais**. Ponta Grossa: In: MELO, M.S.; MORO, R.S.; GUIMARÃES, G.B. (Ed.) Patrimônio natural dos Campos Gerais do Paraná. Ponta Grossa, 2007.

SABBAGH, G. J.; MUÑOZ-CARPENA, R.; FOX, G. A. Distinct influence of filter strips on acute and chronic pesticide aquatic environmental exposure assessments across U . S . EPA scenarios. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 195–202, 2013. Elsevier Ltd.

SANTOS, H. G. DOS; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. DOS; *et al.* **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. ed. Rio de Janeiro, 2006.

SENESI, N. **The Sci. of the Total Environ.** 1992, 120, 63

SCHEER, M.; GUSTAVO, R.; RODERJAN, C. V. Funcionalidades ambientais de solos altomontanos na Serra da Igreja, Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 4, p. 1113–1126, 2011.

SCHNITZER, M.; GUPTA, U. C. Determination of Acidity in Soil Organic Matter. **Soil Science Society of America Journal**, v. 29, n. 3, p. 274, 1965. Soil Science Society of America.

SILVA, A. C.; HORÁK, I.; MARTINEZ, A.; *et al.* TURFEIRAS DA SERRA DO ESPINHAÇO MERIDIONAL – MG . **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 1, p. 1385–1398, 2009.

SILVA, F. DE A. Influência da temperatura, umidade e profundidade do solo na persistência do diurom e sulfato de endossulfam em um solo tropical. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1457–1463, 2010.

SILVA, L. N. M. **Estrutura de uma turfeira de altitude no município de São José dos Ausentes (RS-Brasil)**, 2002. UFRGS.

SILVA, R. L. DE; MARIA, I. C. DE. Erosão em sistema plantio direto: Influência do comprimento de rampa e da direção de semeadura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, , n. 19, p. 554–561, 2011.

SILVA, V. E.; SILVA, A. C.; PEREIRA, R. C.; *et al.* Composição lignocelulósica e isotópica da vegetação e da matéria orgânica do solo de uma turfeira tropical. I-composição florística, fitomassa e acúmulo de. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 121–133, 2013.

SISTEMA DE INFORMAÇÃO DE AGRAVOS DE NOTIFICAÇÃO (SINAN). Disponível em: <<http://dtr2004.saude.gov.br/sinanweb/>> Acesso em 22 de agosto de 2014.

SINGH, B.; WALKER, A. Effects of soil pH on the biodegradation of chlorpyrifos and isolation of a chlorpyrifos-degrading bacterium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, n. 9, p. 5198–5206, 2003.

SINGH, B.; WALKER, A.; WRIGHT, D. Bioremedial potential of fenamiphos and chlorpyrifos degrading isolates: Influence of different environmental conditions. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 38, n. 9, p. 2682–2693, 2006.

SOARES, W. L.; FIRPO, M.; PORTO, D. S.; PORTO, M. F. DE S. Uso de agrotóxicos e impactos econômicos sobre a saúde. **Revista Saude Publica**, p. 3–9, 2011.

SOGORB, M. A; VILANOVA, E.; CARRERA, V. Future applications of phosphotriesterases in the prophylaxis and treatment of organophosphorus insecticide and nerve agent poisonings. **Toxicology letters**, v. 151, n. 1, p. 219–33, 2004.

SORENSEN, B.; WYSE, D.; KOSKINEN, W. Formation and Movement of ¹⁴C-Atrazine Degradation Products in a Sandy Loam Soil under Field Conditions. **Weed science**, v. 41, p. 239–245, 1993.

SOUSA, R.; VAHL, L.; OTERO, X. Química de solos alagados. In: **MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). Química e mineralogia do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p. p 485–528, 2009.

SOUZA, L. P.; CURCIO, G. R.; RACHWAL, M. F. G.; GALVÃO, F. As funcionalidades ambientais dos campos de altitude do estado do Paraná: Ameaças e pesquisas recentes. Anais do IX Congresso de Ecologia do Brasil, 13 a 17 de Setembro. **Anais...** . p.1–4, 2009.

STARNER, K.; KELLEY, K. Pyrethroid concentrations in surface water and bed sediment in high agricultural use regions of California. **Poster presented at 26th Annual SETAC Conference**, 2005.

STENERSEN, J. **Chemical pesticides: mode of action and toxicology**. New York: CRC Press, 2004.

STEVENSON, F. J.; COLE, M. A. **Cycles of Soils: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients**. 1999.

SULLIVAN, J. J.; CHEN, Y. G.; GOH, K. S. Performance assessment and validation of a paramagnetic particle-based enzyme-linked immunosorbent assay for chlorpyrifos in agricultural runoff waters. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 16, p. 6407–16, 2007.

SUSARLA, S.; MEDINA, V. F.; MCCUTCHEON, S. C. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. **Ecological Engineering**, v. 18, n. 5, p. 647–658, 2002.

TIAN-YEN. **Physical Chemistry of Paddy Soils**. Berlin: Springer-Verlag, 1985.

UETA, L.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K.; CERDEIRA, A. L. **Biodegradação de Herbicidas e Biorremediação Microrganismos degradadores do herbicida Atrazina**. 1989.

ULRICH, U.; DIETRICH, A.; FOHRER, N. Herbicide transport via surface runoff during intermittent artificial rainfall: A laboratory plot scale study. **Catena**, v. 101, p. 38–49, 2013. Elsevier B.V.

URBANOVÁ, Z.; PICEK, T.; BÁRTA, J. Effect of peat re-wetting on carbon and nutrient fluxes, greenhouse gas production and diversity of methanogenic archaeal community. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 7, p. 1017–1026, 2011.

USEPA. **Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories**. 2012.

USEPA. United States-Environmental Protection American. **Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/about/>. Acesso em 12/04/2014**, p. 1–3, 2014.

VALLADARES, G. S.; GOMES, E. G.; MELLO, C. C. B. S. DE; et al. Análise dos componentes principais e métodos multicritério ordinais no estudo de organossolos e solos afins. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, , n. 1, p. 285–296, 2008.

WANG, S.; KIMBER, S.; KENNEDY, I. The dissipation of lambda-cyhalothrin from cotton production systems. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 32, n. 3, p. 335–352, 1997. Taylor & Francis.

WHITE, G.; RUSSELL, N.; TIDSWELL, E. Bacterial scission of ether bonds. **Microbiological reviews**, v. 60, n. 1, p. 216–232, 1996.

WREGE, M.; STEINMETZ, S.; JÚNIOR, C. R.; ALMEIDA, I. R. DE. Atlas climático da Região Sul do Brasil: Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. **Embrapa Clima Temperado**, 2011.

XIAOZHEN, F.; BO, L.; AIJUN, G. Dynamics of solar light photodegradation behavior of atrazine on soil surface. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 1, p. 75–79, 2005.

YANG, L.; ZHAO, Y.-H.; ZHANG, B.-X.; YANG, C.-H.; ZHANG, X. Isolation and characterization of a chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol degrading bacterium. **FEMS microbiology letters**, v. 251, n. 1, p. 67–73, 2005.

YE, R.; JIN, Q.; BOHANNAN, B.; *et al.* pH controls over anaerobic carbon mineralization, the efficiency of methane production, and methanogenic pathways in peatlands across an ombrotrophic–minerotrophic gradient. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 54, p. 36–47, 2012. Elsevier Ltd.

ZECH, W.; GUGGENBERGER, G.; SCHULTEN, H.-R. Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils: effects of anthropogenic soil acidification. **Science of The Total Environment**, v. 152, n. 1, p. 49–62, 1994.

ZEDLER, J. B.; KERCHER, S. WETLAND RESOURCES: Status, Trends, Ecosystem Services, and Restorability. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 30, n. 1, p. 39–74, 2005.

Tabela 14. Análise das diferenças entre os transectos com um intervalo de confiança de 95% para o conjunto de pesticidas em amostras de solo

Categoria	LS means (Tukey)	Grupos
T1	0,291	A
T2	0,171	A B
T3	0,124	B

Tabela 15. Análise das diferenças entre os meses de coleta com um intervalo de confiança de 95% para o conjunto de pesticidas em amostras de solo

Categoria	Tukey (Solo)	Groups
Abril	0,245	A
Março	0,233	A
Maio	0,204	A
Junho	0,098	B

Tabela 16. Análise das diferenças entre os transectos com um intervalo de confiança de 95% para o conjunto de pesticidas em amostras de água

Categoria	LS means (Tukey)	Grupos
T1	0,113	A
T2	0,060	A B
T3	0,027	B

Tabela 17. Análise das diferenças entre os meses de coleta com um intervalo de confiança de 95% para o conjunto de pesticidas em amostras de água

Categoria	Tukey (Solo)	Groups
Abril	0,122	A
Março	0,098	A B
Maio	0,025	B
Junho	0,022	B

Tabela 18. Resultados das análises químicas da água

Pontos de coleta	Mês	Fósforo (mg L ⁻¹)			Nitrato (mg L ⁻¹)			pH		
		Profundidade (cm)			Profundidade (cm)			Profundidade (cm)		
		0 a 30	30 a 60	60 a 90	0 a 30	30 a 60	60 a 90	0 a 30	30 a 60	60 a 90
T11	Março	2,1	0,5	0,1	2,3	1,4	0,2	5,6	4,9	4,8
T12	Março	1,2	0,3	0,1	1,1	1,2	0,6	5,4	4,8	4,8
T13	Março	1,2	0,7	0,1	1,7	1,9	1,0	5,0	4,8	4,9
T24	Março	1,6	1,3	0,1	2,2	1,7	0,3	5,0	5,0	5,8
T25	Março	0,5	0,1	0,0	0,9	0,3	0,3	5,2	5,1	5,0
T26	Março	1,4	0,8	0,1	1,9	0,7	0,9	5,3	4,8	4,9
T37	Março	2,1	1,4	0,1	1,7	2,2	1,1	5,4	4,9	4,96
T38	Março	0,5	0,4	0,0	1,5	0,4	0,2	5,4	5,1	5,0
T39	Março	0,7	0,6	0,0	1,4	1,0	0,5	5,1	5,0	4,8
T11	Abril	1,8	0,8	0,09	1,4	1,5	0,9	5,22	5,12	4,89
T12	Abril	1,1	0,1	0	1,9	0,9	0,5	5,36	5,16	5
T13	Abril	0,6	0,1	0	2	1,5	0,7	5,12	5,1	4,9
T24	Abril	1,2	1,1	0,05	1,2	2	0,2	5,2	5	4,9
T25	Abril	0,3	0,2	0,08	0,5	0,4	0,25	5,6	5,2	5,3
T26	Abril	0,9	0,6	0	2,4	1,3	0,6	5,3	4,9	5,01
T37	Abril	1,8	1,3	0,09	1,7	2,2	0,1	5,4	4,85	4,97
T38	Abril	0,5	0,3	0	0,2	0,3	0,2	5,21	5,1	5
T39	Abril	0,9	0,3	0,07	2,8	0,8	0,4	5,42	4,83	4,95
T11	Maio	0,4	0,3	0	1,6	0,8	0,3	5,5	5,1	5,1
T12	Maio	1	0,2	0	2,1	0,6	0,28	5,23	5,41	5,46
T13	Maio	0,4	0,2	0	1,5	0,4	0,2	5,5	5,11	5,13
T24	Maio	0,4	0,2	0	1,3	0,7	0,3	5,24	5,26	5,2
T25	Maio	0,7	0,5	0	0,6	0,6	0,3	5,16	5,3	4,89
T26	Maio	0,4	0,4	0	1,9	0,6	0,3	5,32	5,12	5,3
T37	Maio	0,4	0,2	0	2	0,6	0,3	5,5	5,1	5,6
T38	Maio	0,8	0,7	0	0,6	0,5	0,1	5,42	5,32	5,2
T39	Maio	0,7	0,4	0	1,1	0,6	0,12	5,35	5,26	5
T11	Junho	0,6	0,4	0	0,9	0,6	0,3	4,93	4,7	4,8
T12	Junho	0,4	0,06	0	0,2	0,2	0,1	5,32	5,2	4,9
T13	Junho	0,32	0,4	0	1,2	0,6	0,3	5,5	5,1	5,2
T24	Junho	0,6	0,4	0,06	0,2	0,1	0,1	5,43	5,3	5,1
T25	Junho	0,7	0,4	0	0,39	0,6	0,3	5,31	5,23	5,41
T26	Junho	0,6	0,1	0	0,2	0,2	0,3	5,15	5,11	4,8
T37	Junho	0,6	0,5	0	0,5	0,7	0,4	5,3	5,22	4,78
T38	Junho	0,4	0,4	0	1	0,3	0,1	5,52	5,26	5,36
T39	Junho	0,6	0,2	0,05	1,1	0,5	0,3	5,4	5,1	4,9

Tabela 19. Resultados da avaliação do potencial redox em profundidade

Ponto de coleta	Mês	eh (mV)			
		Profundidade (cm)			
		5	30	60	90
T11	Março	236	29	-107	-134
T12	Março	186	-55	-110	-146
T13	Março	152	-8	-123	-137
T24	Março	201	-103	-111	-157
T25	Março	98	-104	-148	-167
T26	Março	103	-118	-142	-160
T37	Março	201	-123	-164	-199
T38	Março	22	-166	-174	-218
T39	Março	26	-133	-176	-181
T11	Abril	240	25	-116	-138
T12	Abril	189	-12	-103	-139
T13	Abril	164	29	-108	-135
T24	Abril	208	97	-111	-144
T25	Abril	112	-72	-120	-152
T26	Abril	115	-71	-131	-141
T37	Abril	198	-17	-155	-180
T38	Abril	64	-117	-165	-192
T39	Abril	66	-106	-158	-172
T11	Maio	199	-105	-116	-138
T12	Maio	178	12	-107	-138
T13	Maio	114	-98	-123	-127
T24	Maio	105	-25	-114	-161
T25	Maio	118	-98	-148	-173
T26	Maio	103	-18	-148	-155
T37	Maio	115	33	-147	-182
T38	Maio	22	-152	-170	-185
T39	Maio	22	-121	-172	-176
T11	Junho	160	92	-120	-140
T12	Junho	155	-66	-113	-144
T13	Junho	95	-79	-123	-149
T24	Junho	110	26	-140	-160
T25	Junho	81	-99	-139	-168
T26	Junho	103	-115	-146	-152
T37	Junho	79	-31	-164	-199
T38	Junho	22	-163	-170	-201
T39	Junho	22	-133	-167	-179

